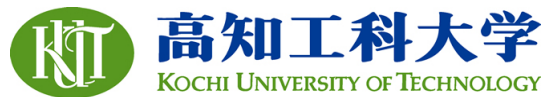


Title	酸性官能基とアニオンとのヘテロ会合に基づくアニオン認識
Author(s)	和田, 大志
Citation	高知工科大学, 博士論文.
Date of issue	2015-05-27
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10173/1267">http://hdl.handle.net/10173/1267</a>
Rights	
Text version	ETD



Kochi, JAPAN

<http://kutarr.lib.kochi-tech.ac.jp/dspace/>

博士（工学）学位論文

酸性官能基とアニオンとのヘテロ会合に基づくアニオン認識

Anion Recognition Based on Heteroassociation between  
Acidic Functionalities and Anions

高知工科大学大学院 工学研究科 基盤工学専攻

学籍番号 1126003

和田 大志

Wada Taishi

2011 年 3 月



## 目次

1 章 序論	1
参考文献	11
2 章 酸性官能基とアニオンとのヘテロ会合現象	13
2-1 緒言	13
2-1-1 4-(ジメチルアミノ)安息香酸 ( <b>9</b> )とアニオンのヘテロ会合現象によるアニオン認識	15
2-2 芳香族カルボン酸とアニオンの 2:1・1:1 逐次ヘテロ会合現象	18
2-2-1 1-ピレンカルボン酸 ( <b>11</b> )の UV および蛍光スペクトル滴定	18
2-2-2 単純芳香族カルボン酸とアニオンの 2:1・1:1 逐次ヘテロ会合体	29
2-3 カルボン酸 <b>9</b> と $\text{SO}_4^{2-}$ の Job plot	31
2-4 カルボン酸 <b>9</b> /(TBA) $_2\text{SO}_4$ 混合溶液およびカルボン酸 <b>11</b> /(TBA)H $_2\text{PO}_4$ 混合液のESI-MS による質量分析	32
2-5 酸性官能基を有する芳香族誘化合物とアニオンとのヘテロ会合における S 字応答	34
2-5-1 酸性官能基を有する芳香族化合物の $\text{SO}_4^{2-}$ によるスペクトル滴定	34
2-5-2 酸性官能基を有する芳香族化合物と $\text{SO}_4^{2-}$ による 2:1・1:1 逐次ヘテロ会合	40
2-6 熱による S 字応答と線形応答の切り替え	41
2-6-1 カルボン酸 <b>9</b> と $\text{SO}_4^{2-}$ のヘテロ会合体の安定性	41



2-6-2	4'-オクチロオキシ-4-ビフェニルカルボン酸 ( <b>15</b> )と $\text{SO}_4^{2-}$ の 2:1 ヘテロ会合体から 1:1 ヘテロ会合体への切り替えシステム	45
2-6-3	カルボン酸 <b>15</b> の $\text{SO}_4^{2-}$ によるUVスペクトル滴定	46
2-6-4	スペクトル滴定の温度変化による応答変化	50
2-7	小括	52
2-8	実験	53
2-8-1	UV スペクトル滴定	53
2-8-2	蛍光スペクトル滴定	53
2-8-3	10°C および 70°C での UV スペクトル滴定	53
2-8-4	カルボン酸 <b>9</b> /(TBA) $_2\text{SO}_4$ 混合溶液およびカルボン酸 <b>11</b> /(TBA)H $_2\text{PO}_4$ 混合液の ESI-MSによる質量分析	54
	参考文献	55
3 章	蛍光発光を用いたアニオン認識の可視化	56
3-1	緒言	56
3-2	芳香族カルボン酸によるアニオン認識の可視化	59
3-2-1	1-ピレンカルボン酸 ( <b>11</b> )の各種アニオンの UV による蛍光スペクトル滴定	59
3-2-2	カルボン酸 <b>11</b> と各種アニオンの相互作用における UV および蛍光スペクトル変化	78
3-2-3	カルボン酸 <b>11</b> の青色蛍光を用いたアニオン識別	80
3-3	芳香族スルホンアミド誘導体によるアニオン認識の可視化	81

3-3-1	5-(ジメチルアミノ)-1-ナフタレンスルホンアミド ( <b>14</b> )の各種アニオンによる UV および蛍光スペクトル滴定	81
3-3-2	各種アニオンとの相互作用による蛍光スペクトル変化	108
3-3-3	スルホンアミド <b>14</b> の緑色蛍光を用いたアニオン識別	110
3-4	テトラフェニルポルフィリン亜鉛(II)錯体 ( <b>19</b> )によるアニオン認識	110
3-4-1	テトラフェニルポルフィリン亜鉛(II)錯体 ( <b>19</b> )の UV-vis および蛍光スペクトル 滴定	112
3-4-2	ポルフィリン亜鉛錯体 <b>19</b> の各種アニオンによる UV-vis および蛍光スペクトル 滴定	114
3-4-3	ポルフィリン亜鉛錯体 <b>19</b> の各種アニオンによる UV-vis および蛍光スペクトル 変化	127
3-4-4	ポルフィリン亜鉛錯体 <b>19</b> の蛍光発光	129
3-6	小括	130
3-7	実験	131
3-7-1	UV-vis スペクトル滴定	131
3-7-2	蛍光スペクトル滴定	131
	参考文献	132
4 章	蛍光化合物の混合溶液を用いた蛍光色変化によるアニオン認識	133
4-1	緒言	133
4-2	1-ピレンカルボン酸 ( <b>11</b> )と 5-(ジメチルアミノ)-1-ナフタレンスルホンアミド ( <b>14</b> )の 混合溶液によるアニオン認識の可視化	135

4-2-1	化合物 <b>11</b> と <b>14</b> の混合溶液の各種アニオンによる UV および蛍光スペクトル滴定	136
4-2-2	化合物 <b>11</b> と <b>14</b> の混合溶液の各種アニオンとの相互作用による UV および蛍光スペクトル変化	153
4-2-3	化合物 <b>11</b> と <b>14</b> の混合溶液を用いた蛍光色変化によるアニオン識別	157
4-3	1-ピレンカルボン酸 ( <b>11</b> )とテトラフェニルポルフィリン亜鉛(II)錯体 ( <b>19</b> )の混合アセトニトリル溶液による各種アニオンの識別	160
4-3-1	化合物 <b>11</b> と <b>19</b> の混合溶液の各種アニオンによる UV-vis および蛍光スペクトル滴定	160
4-3-2	化合物 <b>11</b> と <b>19</b> の混合溶液の各種アニオンとの相互作用による UV-vis および蛍光スペクトル変化	178
4-3-3	化合物 <b>11</b> と <b>19</b> の混合溶液を用いた蛍光色変化によるアニオン識別	182
4-4	5-(ジメチルアミノ)-1-ナフタレンスルホンアミド ( <b>14</b> )とテトラフェニルポルフィリン亜鉛 (II)錯体 ( <b>19</b> )の混合アセトニトリル溶液によるアニオン種の識別	184
4-4-1	化合物 <b>14</b> と <b>19</b> の混合溶液の各種アニオンによる UV-vis および蛍光スペクトル滴定	185
4-4-2	化合物 <b>14</b> と <b>19</b> の各種アニオンとの相互作用による UV-vis および蛍光スペクトル変化	200
4-4-3	化合物 <b>14</b> と <b>19</b> の混合溶液を用いた蛍光色変化によるアニオン識別	203
4-5	1-ピレンカルボン酸 ( <b>11</b> ), 5-(ジメチルアミノ)-1-ナフタレンスルホンアミド ( <b>14</b> ), テトラフェニルポルフィリン亜鉛(II)錯体 ( <b>19</b> )の三種混合アセトニトリル溶液による各種アニオン種による違いの青～赤に亘る色彩変化による識別	205

4-5-1	化合物 <b>11</b> , <b>14</b> , <b>19</b> の混合溶液の各種アニオンによる UV-vis および蛍光スペクトル滴定	205
4-5-2	化合物 <b>11</b> , <b>14</b> , <b>19</b> の混合溶液の各種アニオンとの相互作用による UV-vis および蛍光スペクトル変化	223
4-5-3	化合物 <b>11</b> , <b>14</b> , <b>19</b> の混合溶液を用いた青色, 緑色, 赤色に亘る蛍光色の変化によるアニオン種の識別	227
4-6	小括	229
4-7	実験	230
4-7-1	UV-vis スペクトル滴定	230
4-7-2	蛍光スペクトル滴定	230
	参考文献	231
5 章	結論	232
	研究業績	236
	謝辞	238



## 1 章 序論

イオンを分析あるいは定量することは分析化学から環境計測，工業化学，生体関連化学，薬学，医学に亘る広範な分野で必要欠くべからざる研究命題である．代表的なイオン分析手法として，イオンクロマトグラフ法<sup>1)</sup>，イオン選択電極法<sup>2)</sup>，呈色法<sup>3)</sup>などが挙げられる．イオンクロマトグラフ法の特徴は，有機イオン，無機イオンを問わず広範なイオン性化合物の測定が可能で，かつ複数のイオンを同時に分析・定量できる点である．また，高感度測定が可能であり，1mg 以下の少量試料や ppb レベルの低濃度の試料でも分析可能である．そのため排水，上水などの水質検査に加え，衛生試験，食品添加物分析，肥料分析，土壌分析など多方面に用いられている．しかし，装置が高価なことに加え，各種処理溶液を準備する必要がありそれに伴う廃液処理にもコストがかかる<sup>4)</sup>．イオン選択電極はポテンシオメトリーを測定原理とする電気化学測定法で，測定対象によりガラス電極や，液膜型電極などを使い分ける．この手法は試料溶液に電極を浸すだけで良く，装置・操作は極めて簡便である．そのためイオン選択電極法は環境分析，臨床分析，化学工学などの実用分野で幅広く用いられており，特に臨床分析では血液中電解質イオンの分析において世界の 70% がイオン選択電極を用いておこなわれている<sup>2)</sup>．また，イオン選択電極はその測定原理からイオン強度，pH，温度，攪拌条件，光，共存イオン等によって少なからぬ影響を受ける．そのため，これらの妨害による影響の少ない，安定した，高選択的なイオン感応物質の創製が切望されている．一方，呈色法はある特定化合物と反応する際に発色もしくは発光を伴う現象を応用する手法で，様々なタイプの発色性，発光性試薬が開発されている．また，高感度光検出素子や，光ファイバー技術の発展を背景に，イオン選択電極法では難しい遷移金属や重金属イオンを選択的に検出できるオプトードも開発されている<sup>5)</sup>．

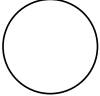
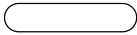
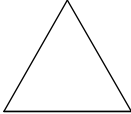
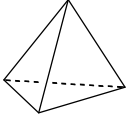
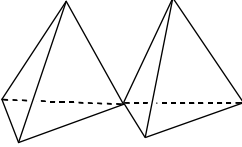
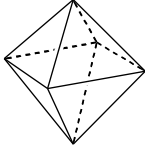
					
球形	棒状	三角形	四面体形	2 連四面体形	八面体形
$\text{F}^-$	$\text{SCN}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{PF}_6^-$
$\text{Br}^-$		$\text{SO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$		
$\text{I}^-$		$\text{CO}_3^-$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$		
$\text{Cl}^-$			$\text{HSO}_4^-$		
			$\text{BF}_4^-$		

図 1-1. アニオンの形状と代表的なアニオン

一般に，アニオンの大きさ，形状，電荷，塩基性等はアニオンごとに大きく異なり，また pH が変化することによりプロトン化の程度が変化する．アニオンの代表的な形状は，ハロゲンイオンのような球形， $\text{SCN}^-$  のような棒状， $\text{NO}_3^-$  や  $\text{CO}_3^-$  のような三角形， $\text{HPO}_4^{2-}$  や  $\text{SO}_4^{2-}$  のような四面体形， $\text{PF}_6^-$  のような八面体形などがある．また， $\text{HPO}_4^{2-}$ ， $\text{SO}_4^{2-}$ ， $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ， $\text{HSO}_4^-$  は同じ四面体形のアニオンであるにもかかわらず塩基性が大きく異なる（図 1-1）．このため，アニオン認識は，カチオン認識に比べ比較的難しいとされており，形状特異的分子認識の格好の研究対象となっている．これを実現させるために近年では様々なアニオン認識物質が設計・合成されている．一般に，アニオン認識物質はアニオン捕捉部位とシグナリング部位で構成されている（図 1-2）．アニオン捕捉部位がアニオンを補足すると，アニオンとの水素結合や配位結合，脱プロトン化等に伴う負電荷化などにより電子状態が変化する．それによってシグナリング部位の電子状態も変化する．このシグナリング部位の変化を NMR，UV，蛍光などスペクトルの変化として読み取ることができる．

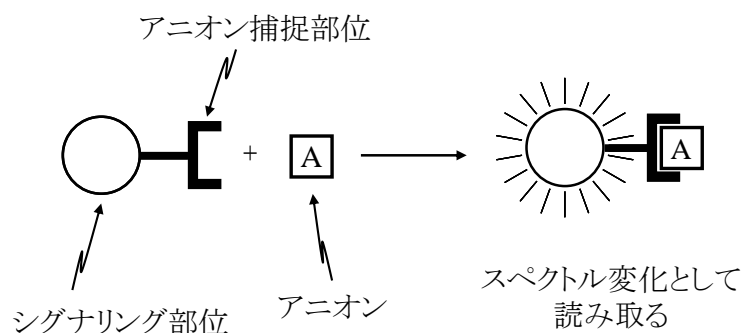
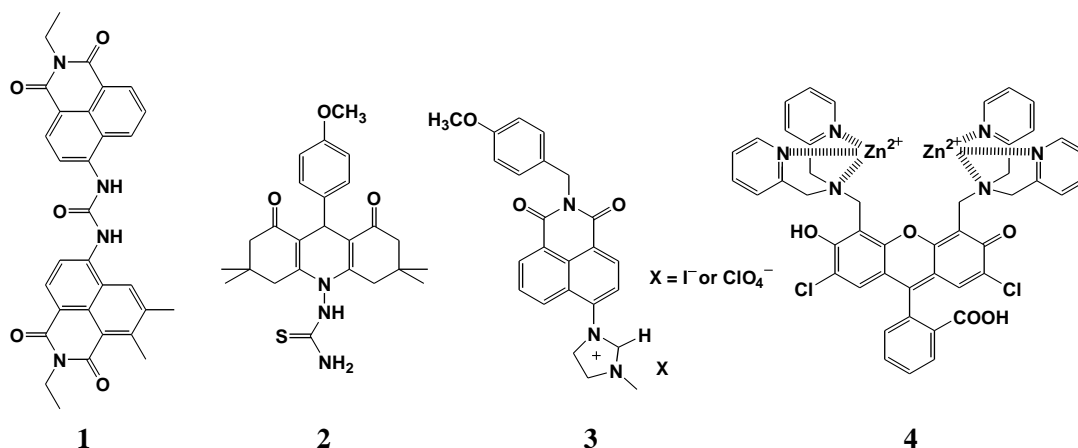


図 1-2. アニオン認識物質のアニオン捕捉部位とシグナリング部位

これらのアニオン認識物質のアニオン捕捉部位としてはアミド<sup>6)</sup>、尿素<sup>7)</sup>、チオ尿素<sup>8)</sup>、金属配位子<sup>9)</sup>、イミダゾリウムなどのカチオン性の誘導体<sup>10)</sup>がよく用いられている。また、シグナリング部位として、ピレンやアントラセン、1,8-ナフタルイミド誘導体や、フルオロセイン誘導体が用いられ、このアニオン捕捉部位とシグナリング部位の組み合わせにより様々なアニオン認識物質が設計・合成されている。例えば、Fabrizzi らは 1,8-ナフタルイミド誘導体をシグナリング部位とし、尿素を捕捉部位とした化合物 **1** を報告している。この化合物 **1** の DMSO 溶液に  $\text{OH}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{AcO}^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ を加えると、尿素基の H が脱プロトン化する。このとき化合物 **1** の溶液は赤色を示す。さらに、 $\text{OH}^-$ や  $\text{F}^-$ を加えると化合物はさらに脱プロトン化し、溶液の色は紫色に変化する<sup>11)</sup>。Ashokkumar らはアクリジンジオンのチオ尿素誘導体である化合物 **2** を合成している。この化合物 **2** はアクリジンジオンをシグナリング部位にチオ尿素基をアニオン捕捉部位にしたアニオン認識物質で、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{F}^-$ を認識することを報告している。特に化合物 **2** は  $\text{F}^-$ と相互作用するとき、その吸収スペクトルが  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ や  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ に比べ大きく変化することを明らかにしている<sup>12)</sup>。Mashraqui らは、イミダゾリウム環を有する化合物 **3** を合成している。この化合物 **3** は、イミダゾリウム環をアニオン捕捉部位に、1,8-ナフタルイミド誘導体をシグナリング部位にしたアニオン認識物質で、化合物 **3** がジメチルスルホキシド (DMSO) 中で  $\text{F}^-$ を認識することを  $^1\text{H}$ NMR により明らかにしている<sup>13)</sup>。Jang らは、 $\text{Zn}^{2+}$ をアニオン捕捉部位にフルオレセイ

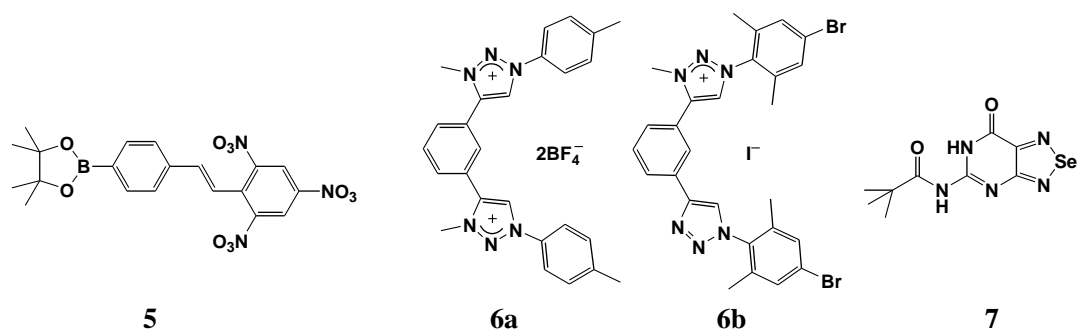


ン部位をシグナリング部位にした化合物 **4** を合成し、中性水溶液中でこの化合物 **4** に  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  などのアニオンを加えても UV および蛍光スペクトルスペクトルは変化しないが,  $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$  を加えると UV および蛍光スペクトルともに赤色移動することを報告している<sup>14)</sup>.



アニオン認識の戦略は大きく分けて 2 つ考えられる. すなわち, 1 つの認識物質が 1 種のアニオンを特異的に認識するもの<sup>15)</sup>と 1 つの認識物質が複数のアニオンを認識するものに分けられる<sup>16)</sup>. 後者としては, 認識物質とアニオンが多:1, もしくは多:多相互作用するもの<sup>17)</sup>, 蛍光色の変化や呈色反応によってアニオン種の違いを色の変化として見分けるもの<sup>18)</sup>, などのアニオン認識物質が報告されている. 特定の 1 種のアニオンを認識するアニオン認識物質の例として, Orhlke らのアリールボロン酸エステルである化合物 **5** が挙げられる. この化合物 **5** では化合物中のホウ素に F<sup>-</sup> が特異的に配位することを利用し, 化合物 **5** のジクロロメタン溶液に F<sup>-</sup> を加えたときのみ, 溶液の色が薄い黄色からオレンジに変わる<sup>19)</sup>. また, アニオン認識物質とアニオンが多:1, もしくは多:多相互作用するもの例として, Shulze らはトリアゾリウムをアニオンプローブとする化合物 **6a** が  $\text{SO}_4^{2-}$  と 1:1 相互作用をするが, 化合物 **6b** は  $\text{SO}_4^{2-}$  の濃度によって 2:1・1:1 逐次会合することを明らかにしている<sup>20)</sup>. さらに, 蛍光色変化や呈色変化を伴うアニオン認識物質として, Goswami らは, セ

レンを含む化合物 **7** がモノカルボン酸と  $\text{RCOO}^-$  を認識すると報告している。特に化合物 **7** が  $\text{RCOO}^-$  を認識すると、化合物 **7** の吸収極大は大きくレッドシフトする<sup>21)</sup>。



一方、本研究室では、環状グアニジニウム基をアニオン捕捉部、4-(ジメチルアミノ)安息香酸エステルをシグナル部とするアニオンプローブ **8** を合成し、このアニオンプローブと各種アニオンとの相互作用を明らかにしている<sup>22)</sup>。アニオンプローブ **8** は環状グアニジニウム基と 4-(ジメチルアミノ)安息香酸エステルの間に分子内水素結合を有する。アニオンとアニオン認識部位とが相互作用する際、この分子内水素結合が切れる。それに伴い 4-(ジメチルアミノ)安息香酸エステルの電子状態が変化する。この変化を NMR, UV-vis, CD, 蛍光スペクトルで読み取ることができる (図 1-3)。また、アニオンプローブ **8** は、アニオンの電荷の数によってその錯体組成をかえる。すなわち、アニオンプローブ **8** に 1 価のアニオンを加えると 1:1 のヘテロ会合が起こる。しかし、2 価のアニオンを加えると 2:1 ヘテロ会合ののち 1:1 ヘテロ会合を起こすという 2:1・1:1 逐次会合現象を示す (図 1-3)。

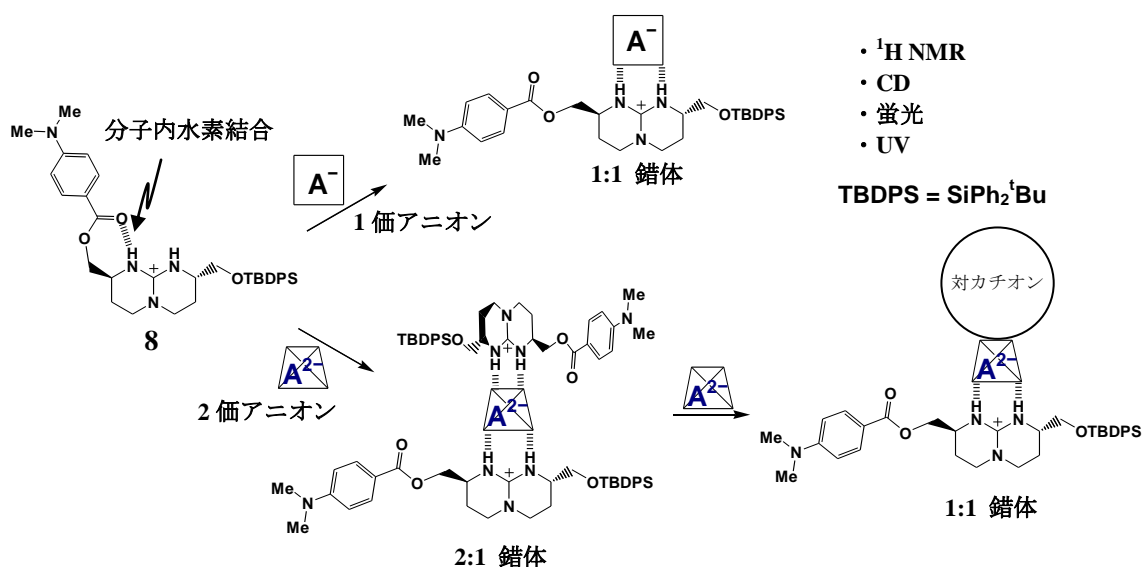


図 1-3. アニオンプローブのアニオンとの 2:1・1:1 逐次錯形成

一般に、酸 (HA)とその共役塩基 ( $A^-$ )は、アセトニトリル、DMSO、などの非プロトン性極性溶媒中において、ホモ会合体 ( $A^{\cdot-} \cdots HA$ )を形成することが知られている<sup>23)</sup>。例として、Hojo らは、ベンズニトリル中でのスルホン酸のトリエチルアミンによる電導度滴定の結果から、スルホン酸とその共役塩基が 2:1 ホモ会合体を形成していることを見出している (図 1-4)。また、 $H_3PO_4$  とその共役塩基が *N,N*-ジメチルホルムアミド中で 1:1 ホモ会合体を形成し (図 1-5)、この 1:1 ホモ会合体の安定性はリン酸分子中のヒドロキシル基の数に依存することを明らかにしている<sup>2)</sup>。

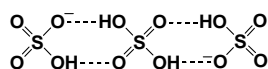


図 1-4. スルホン酸の 2:1 ホモ会合体

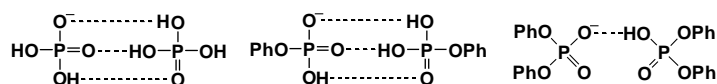


図 1-5. リン酸の 1:1 ホモ会合体

さらに酸 (HA)とその非共役塩基のアニオン ( $B^-$ )も会合体を形成することが知られている。その会合体はヘテロ会合体 ( $B^{\cdot-} \cdots HA$ )と呼ばれているが<sup>25)</sup>、例として、Kolthoff ら

は、非プロトン性溶媒であるアセトニトリル中において、酢酸、チオ硫酸、3-ニトロ安息香酸、サリチル酸、4-ブロモフェノール、4-ニトロベンズアミド、硫化水素、水、メタノール、2,2,2-トリフルオロメタノール、エチレングリコール、酒石酸ジエチルと  $\text{Cl}^-$  や  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  とのヘテロ会合体の会合定数を電気伝導度測定や電位差測定により算出している<sup>26)</sup>。さらに、アセトニトリル中における 3,5-ジニトロ安息香酸塩と *p*-ブロモフェノールやレゾルシノールの会合状態を電気伝導度滴定などにより明らかにしている (図 1-6)<sup>27)</sup>。

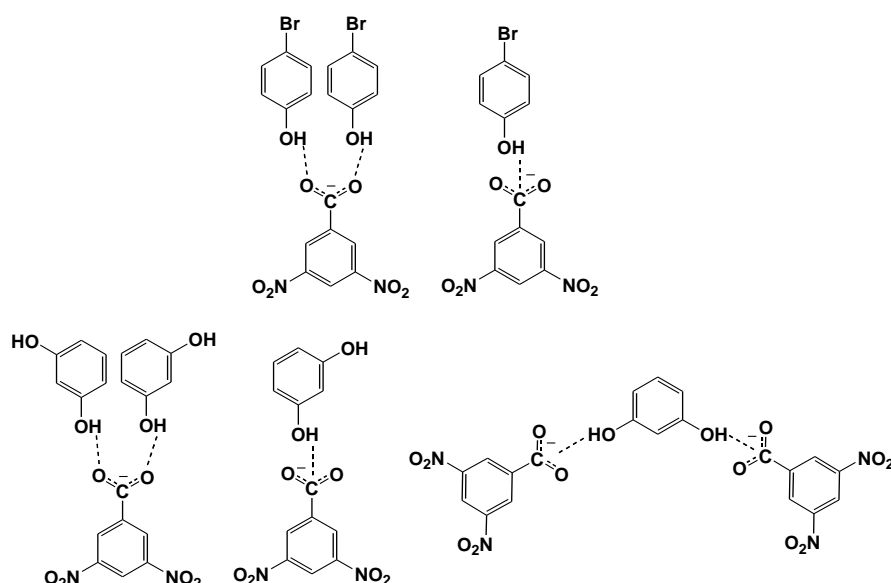


図 1-6. 3,5-ジニトロ安息香酸塩と *p*-ブロモフェノールおよびレゾルシノールのヘテロ会合体

これまで述べたようにアニオン認識物質の多くは尿素基やチオ尿素基を含むものが多く報告されている。これらの多くはアセトニトリル、DMSO、テトラヒドロフラン (THF) など非プロトン性溶媒中で  $\text{F}^-$  や  $\text{AcO}^-$  と水素結合することにより尿素基やチオ尿素基の電子状態が変化する (図 1-7)<sup>28)</sup>。これにともなって、シグナリング部位の電子状態も変化し、その変化を UV、蛍光、NMR などスペクトル的に読み取ることによりアニオン認識が可能である。さらに可視領域に発光

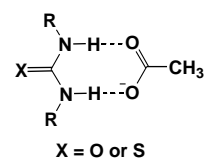
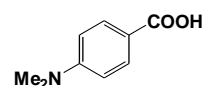


図 1-7. 尿素基やチオ尿素基と酢酸イオンとの相補的な水素結合による相互作用

や吸収を有するシグナリング部位を用いることにより、アニオンを肉眼で識別可能である。このように、非プロトン性溶媒中のプローブとアニオンの水素結合を用いたアニオン認識は、ヘテロ会合現象の応用であると言い換えることができる。

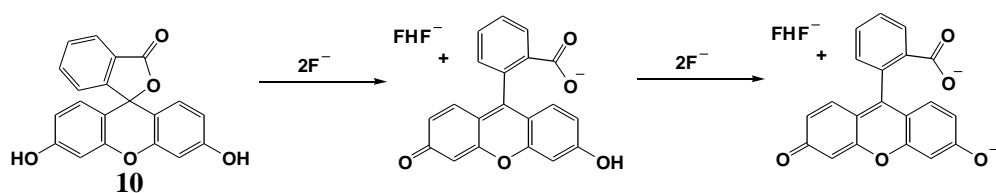
そこで、このようなヘテロ会合現象を用いて、アニオンを簡便に認識しようと考えた。すなわち、アニオンプローブ **8** の究極のプロトタイプ化合物である 4-(ジメチルアミノ)安息香酸 (**9**)に着目した<sup>29)</sup>。一般



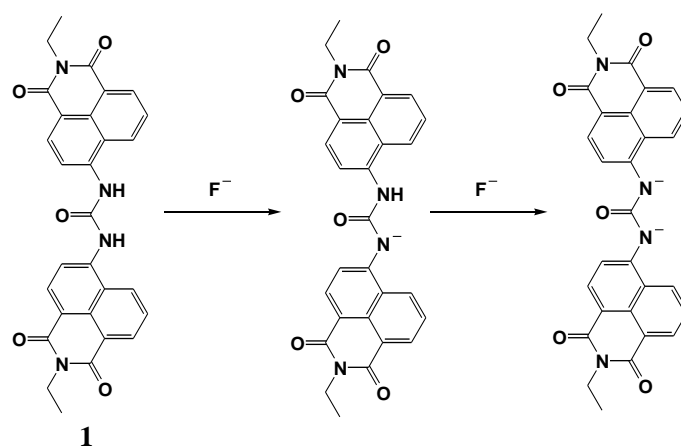
**9**

に、カルボン酸は強い塩基と相互作用すると脱プロトン化し、完全なアニオンとなる。しかし塩基性が強くない場合でも、酸とアニオンが水素結合を介して相互作用したヘテロ会合体を形成すると考えられる。双方共にカルボキシル基の電子状態は変化するが、この変化を各種スペクトルで読み取ることができると考えた。そこで、アセトニトリルを溶媒とし、カルボン酸 **9** の  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  による UV および蛍光スペクトル滴定を行なった。その結果、カルボン酸 **9** は  $\text{HPO}_4^{2-}$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  を特異的に認識することが明らかになった。また、カルボン酸 **9** の  $\text{HPO}_4^{2-}$  による UV および蛍光スペクトル滴定の吸光度および発光強度変化をアニオン/カルボン酸 **9** の濃度比に対しプロットしたところ、その滴定曲線は 0.5 で明確な屈曲点を示す線形応答を示した。また  $\text{SO}_4^{2-}$  の場合では、滴定曲線は S 字応答を示した。このことから、カルボン酸 **9** と  $\text{HPO}_4^{2-}$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  の相互作用は単純な 1:1 相互作用ではないことが明らかとなった。

このような化学平衡による S 字応答を示す例はすでに報告されている<sup>30)</sup>。例えば、Zhang らは、化合物 **10** が  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  や  $\text{F}^-$  の濃度に対し S 字型の UV スペクトル応答を示すと報告している。ここでは、水酸基が段階的に脱プロトン化することにより S 字応答を示すとされている (スキーム 1-1)<sup>31)</sup>。また、化合物 **1** においても S 字応答が見られるが、同様に段階的な尿素基の脱プロトン化で説明されている。(スキーム 1-2)<sup>32)</sup>。



スキーム 1-1.



スキーム 1-2.

そこで私は、カルボン酸 **9** と  $\text{HPO}_4^{2-}$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  との相互作用の詳細を明らかにすることを始めの研究目的とした。

第 2 章では、カルボン酸にアニオンを加えた場合、まず 2:1 (カルボン酸:アニオン) 相互作用したのち 1:1 相互作用が起こる 2:1・1:1 逐次ヘテロ化合現象を、UV、蛍光、ESI-MS を用いて解明する。また、カルボン酸誘導体やカルボキシル基以外の酸性官能基を有するボロン酸およびスルホンアミドでも、同様の 2:1・1:1 逐次ヘテロ会合現象が発現するか否かを明らかにする。さらに、カルボン酸の示す S 字応答から線形応答への切り替えを、液晶化合物と熱の組み合わせにより考察する。

第 3 章では、アニオンとヘテロ会合を起こす高次芳香族カルボン酸あるいはその類縁体

であるスルホンアミドが青色あるいは緑色蛍光発光を有することを利用し、アニオンとのヘテロ化合現象を可視化することを試みる。すなわち、アニオン種との相互作用の程度の差を、蛍光発光の強度の差として表現する。

第4章では、第3章で用いた青色、緑色、赤色蛍光を示す化合物を2種あるいは3種混合することにより、色の違いとしてアニオン種の違いを識別できると考え、発光色の差としてアニオン種の違いを識別することを試みる。

## 参考文献

- 1) 武藤儀一, 及川紀久雄, イオンクロマトグラフィー, 講談社, **1983**.
- 2) 遠田浩司, 最先端の分析法, *NTS*, **2004**, 298.
- 3) a) M. Takagi, H. Nakamura, K. Ueno, *Anal. Lett.* **1977**, *10*, 1115. b) H. Nakamura, M. Takagi, K. Ueno, *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 1668. c) J. P. Dix, F. Fogtle, *Angew. Chem., Int. Eugl.* **1978**, *17*, 371.
- 4) 本水昌二, 最先端の分析法, *NTS*, **2004**, 21.
- 5) a) 市村禎二郎 編著, 化学実験講座, 丸善. b) 小田嶋和徳, 白井直洋, 最先端の分析法, *NTS*, **2004**, 192.
- 6) S.-K. Chang, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1318.
- 7) B. P. Hay, T. K. Firman, B. A. Moyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1810.
- 8) S. Nishizawa, P. Bühlmann, M. Iwao, Y. Umezawa, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6483.
- 9) A. Ojida, Y. Mito-oka, K. Sada, I. Hamachi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1454.
- 10) Y.-C. Lin, C. -T. Chen, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4858.
- 11) D. Esteban-Gomez, L. Fabbrizzi, M. Liechelli, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5717.
- 12) P. Ashokkumar, V. T. Ramakrishnan, P. Ramamurthy, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13271.
- 13) S. H. Mashraqui, R. Betkar, M. Chandiramani, D. Quinonero, A. Frontera, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 596.
- 14) Y. J. Jang, E. J. Jun, Y. J. Lee, Y. S. Kim, J. S. Kim, J. Yoon, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9603.
- 15) a) R. M. Duke, T. Gunnlaugsson, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8043. b) K. K. Upadhyay, A. Kumar, S. Upadhyay, R. K. Mishra, P. K. Roychoudhuary, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 186.
- 16) a) J. Seo, S. Park, S. S. Lee, M. Fainerman-Melnikova, L. F. Lindoy, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2770. b) H. Maeda, N. Eifuku, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 208. c) V. Amendola, G. Bergamaschi, M. Boiocchi, L. Fabbrizzi, M. Milani, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4368.
- 17) C. Bejger, J. S. Park, E. S. Silver, J. L. Sessler, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7745.
- 18) a) Q.-S. Lu, L. Dong, J. Zhang, J. Li, L. Jiang, Y. Huang, S. Qin, C.-W. Hu, X.-Q. Tu, *Org.*



- Lett.* **2009**, *11*, 669. b) E. B. Veale, T. Gunnlaugsson, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. B* **2010**, *106*, 376. c) E. Quinlan, S. E. Matthews, T. Gunnlaugsson, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7497.
- 19) A. Oehle, A. A. Auer, I. Jahre, B. Walfort, T. Rüffer, P. Zoufalá, H. Lang, S. Spange, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4328.
- 20) B. Schulze, C. Friede, M. D. Hager, W. Günther, U. Köhn, B. O. Jahm, H. Görls, U. S. Schubert, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2710.
- 21) S. Goswami, A. Hazra, R. Chakrabarty, H. -K. Fun, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4350.
- 22) X.-H. Hou, K. Kobiro, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 5866.
- 23) a) I. M. Kolthoff, M.K.Chantooni, Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4621. b) N. Caraballo-Martínez, M. R. C. Heras, M. M. Blázquez, J. O. Barcina, A. G. Martínez, M. R. T. Salvador, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2943. c) J. O. Barcina, M. R. C. Heras, M. Mba, R. G. Aspe, N. Herrero-García, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7148.
- 24) a) M. Hojo, H. Hasegawa, Z. Chen, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 2215. b) M. Hojo, Z. Chen, *Anal. Sci.* **1999**, *15*, 303. c) M. Hojo, *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 1539.
- 25) a) S. P. Porras, M. Jussila, *Electrophoresis* **2007**, *28*, 3590. b) K. I. Man'ko, V. V. Zaitsev, V. I. Mel'nichenko, O. P. Bovkunencko, T. G. Tyurina, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *83*, 1125. c) S. A. Shapovalov, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *84*, 1913.
- 26) I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8539.
- 27) I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2195.
- 28) A.-F. Li, J.-H. Wang, Y.-B. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3729.
- 29) X.-H. Hou, K. Kobiro, *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 116.
- 30) a) V. Amendola, D. Esteban-Gómez, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 343. b) M. M. M. Raposo, B. García-Acosta, T. Ábalos, P. Calero, R. Martíánez, J. V. Ros-Lis, J. Soto, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1922.
- 31) X. Zhang, Y. Shiraishi, T. Hirai, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8803.
- 32) D. Esteban-Gómez, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5717.

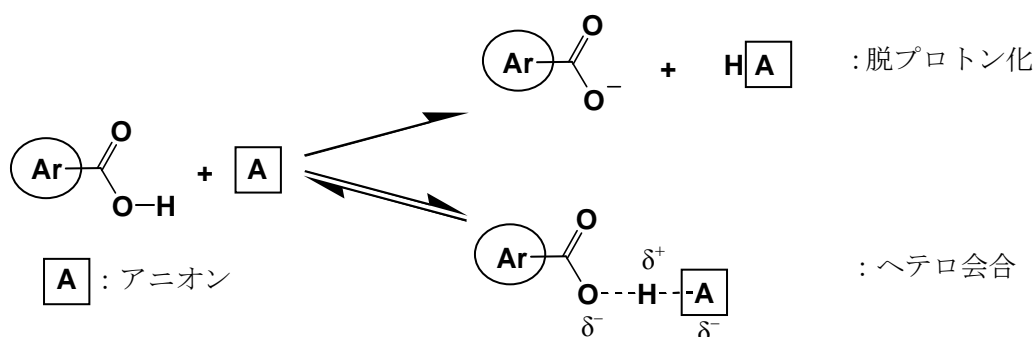
## 2 章 酸性官能基とアニオンのヘテロ会合

### 2-1 緒言

酸 (HA) とその共役塩基 ( $A^-$ ) は、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、などの非プロトン性極性溶媒中において、ホモ会合体 ( $A^- \cdots HA$ ) を与えることが知られている<sup>1)</sup>。例として、Kolthoff らはアセトニトリル中でニトロフェノールやジニトロフェノールのトリエチルアミンによる電気伝導度滴定によりホモ会合定数を算出している<sup>2)</sup>。一方、酸 (HA) とその非共役塩基のアニオン ( $B^-$ ) も非プロトン性極性溶媒中においてヘテロ会合体 ( $B^- \cdots HA$ ) と呼ばれる会合体を形成することが知られている<sup>3)</sup>。例として、Pope らは、非プロトン性溶媒であるニトロベンゼン中で、カテコール、フェノール、エチレングリコールおよび、エタノールと  $ClO_4^-$  のヘテロ会合体形成を確認している。また、それら会合体の生成定数を NMR スペクトルにより算出し、芳香族誘導体と脂肪族誘導体で  $ClO_4^-$  との会合体の安定性が異なることを明らかにしている。さらに、ニトロベンゼン中における抱水クロラルと  $Mo_6O_{19}^{2-}$ ,  $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ ,  $SiMo_{12}O_{40}^{3-}$ ,  $PW_{12}O_{40}^{3-}$  の 1:1 ヘテロ会合体の生成定数を NMR スペクトルにより明らかにしている<sup>4)</sup>。また、Okada らは、キャピラリー電気泳動法を用いてアセトニトリル中での  $ClO_4^-$  とフェノールやカルボン酸とのヘテロ会合を検出および評価を行っている<sup>5)</sup>。このように酸と共役塩基あるいは非共役塩基は、非プロトン性極性溶媒中で、それぞれ、ホモ会合現象やヘテロ会合現象を起こすことが知られている。

そこで、このようなヘテロ会合現象を応用することにより、塩基であるアニオンを簡便に認識することができると考えた。すなわち、酸性官能基を有する芳香族化合物が非共役塩基であるのアニオンとヘテロ会合すると、アニオンの負電荷に誘起され酸性官能基に部分電荷が生じる。これがカルボン酸全体に伝播し、カルボン酸全体の電子状態を変化させる。この変化を UV-vis および蛍光スペクトルにより読み取ることにより、アニオンを捕捉したことを知ることが可能であると考えた。さらに、アニオン誘起脱プロトン化の程度の

差により、アニオン種の違いを識別可能であると考えた。すなわち、カルボン酸がカルボン酸の共役塩基の塩基性より強い塩基性を有するアニオンと相互作用すると、カルボン酸は単純な酸・塩基反応により脱プロトン化し、完全なアニオンであるカルボキシ酸陰イオンとなる。一方、カルボン酸がカルボン酸の共役塩基の塩基性と同程度の塩基性を有するアニオンと相互作用すると、水素結合を介したヘテロ会合体を形成する。この双方ともに電子状態は変化し、この変化を各種スペクトルにより観測することができると考えた（スキーム 2-1、表 2-1）。



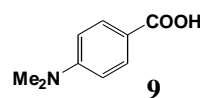
スキーム 2-1. 芳香族カルボン酸のアニオン誘起脱プロトン化反応

表 2-1. カルボン酸の共役塩基とアニオンの  $\text{p}K_{\text{b}}$

アニオン	$\text{p}K_{\text{b}}$
$\text{HSO}_4^-$	(17) <sup>6)</sup>
$\text{NO}_3^-$	15.6 <sup>6)</sup>
$\text{ClO}_4^-$	15.6 <sup>6)</sup>
$\text{BF}_4^-$	13.5 <sup>6)</sup>
$\text{SO}_4^{2-}$	12.0 <sup>6)</sup>
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	11.8 <sup>6)</sup>
$\text{Me}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}^-$	9.0 <sup>7)</sup>
$\text{HPO}_4^{2-}$	6.8 <sup>6)</sup>

#### 2-1-1. 4-(ジメチルアミノ)安息香酸 (9)とアニオンのヘテロ会合現象によるアニオン認識

単純な芳香族カルボン酸として、市販の 4-(ジメチルアミノ)安息香酸 (9)を選択し、カルボン酸 9 の  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , および  $\text{BF}_4^-$  による UV および蛍光スペクトル滴定を行った<sup>8)</sup>。これ以降、用いたアニオンはすべてテトラブチルアンモニウム (TBA)塩である。カルボン酸 9 のアセトニトリル溶液の UV スペクトルは 309 nm に吸収極大を示す。これに塩基性の強い 2 価のアニオンである  $\text{HPO}_4^{2-}$  ( $\text{p}K_b = 6.8$ )を加えると、吸収スペクトルは大きく変化し 309 nm の吸光度が減少すると共に 275 nm の吸光度が増加した。このときの 309 nm の吸光度をアニオン/カルボン酸 9 の濃度比に対しプロットしたところ、濃度比 0.5 で明確な屈曲点を示す線形応答を示した (図 2-1)。一方、カルボン酸 9 のアセトニトリル溶液を 300 nm の紫外光で励起すると 343 nm および 491 nm に発光極大もつ蛍光スペクトルを示した。これに  $\text{HPO}_4^{2-}$ を加えると蛍光スペクトルは大きく変化した。このときの 491 nm での発光強度を基準に発光強度比 ( $I/I_0$ )をアニオン/カルボン酸 9 の濃度比に対しプロットしたところ、UV スペクトルと同様に濃度比 0.5 で明確な屈曲点を示す線形応答を示した (図 2-2)。さらに  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  および、 $\text{BF}_4^-$  によるスペクトル滴定をおこなった。その結果、カルボン酸 9 の  $\text{SO}_4^{2-}$  による UV および蛍光スペクトル滴定の滴定曲線は S 字を示した (図 2-1, 2-2)。これらの事実から明らかなようにカルボン酸 9 を用いると UV および蛍光スペクトルの変化として  $\text{HPO}_4^{2-}$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  を識別可能である<sup>8)</sup>。



一般に 2 つの化合物が 1:1 で相互作用すると単純な線形応答を示す。一方、2 種の化合物が多:1 もしくは多:多で相互作用する場合、その応答は単純に濃度に比例しない<sup>9)</sup>。実際に、カルボン酸 9 の  $\text{HPO}_4^{2-}$  によるスペクトル滴定の滴定曲線は、アニオン/カルボン酸 9 の濃度比 0.5 で明確な屈曲点を示した。これは  $\text{HPO}_4^{2-}$  とカルボン酸 9 が 2:1 で相互作用していることを示している。さらに、 $\text{SO}_4^{2-}$  によるカルボン酸の滴定の場合では S 字応答を示した。そ

のため、 $\text{SO}_4^{2-}$ とカルボン酸 **9** の相互作用が少なくとも 2 種以上の化学種が存在することを示している。そこで、アセトニトリル中でのカルボン酸と  $\text{HPO}_4^{2-}$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  の相互作用を明らかにすると共に、この応答がカルボン酸 **9** と  $\text{HPO}_4^{2-}$  や  $\text{SO}_4^{2-}$  の特異的な相互作用であるかその一般性を調べるため、カルボン酸 **9** とは共役塩基の塩基性が異なる 1-ピレンカルボン酸 (**11**) による UV および蛍光スペクトル滴定を行なった。

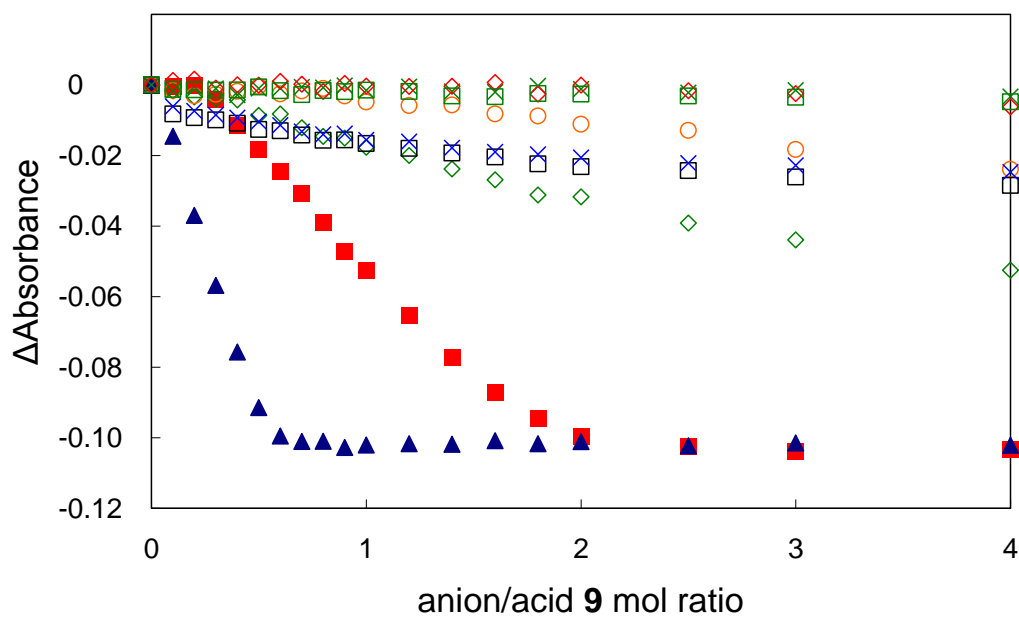


図 2-1. 309 nm でモニターしたカルボン酸 **9** ( $4.46 \times 10^{-6}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の各種アニオンによる UV スペクトル滴定曲線.  $\text{HPO}_4^{2-}$  (▲),  $\text{SO}_4^{2-}$  (■),  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  (◇),  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (○),  $\text{HSO}_4^-$  (□),  $\text{ClO}_4^-$  (×),  $\text{Br}^-$  (◇),  $\text{PF}_6^-$  (◇),  $\text{NO}_3^-$  (□),  $\text{Cl}^-$  (—),  $\text{BF}_4^-$  (×).

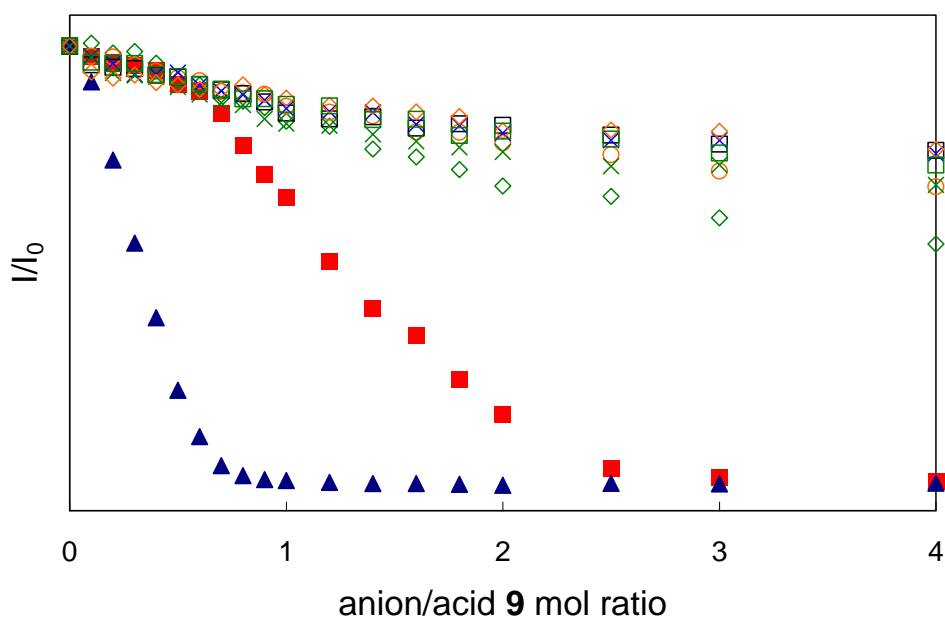


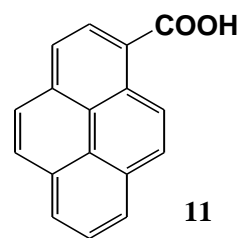
図 2-2. 491 nm でモニターしたカルボン酸 **9** ( $4.46 \times 10^{-6}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の各種アニオンによる UV スペクトル滴定曲線.  $\text{HPO}_4^{2-}$  (▲),  $\text{SO}_4^{2-}$  (■),  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  (◇),  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (○),  $\text{HSO}_4^-$  (□),  $\text{ClO}_4^-$  (×),  $\text{Br}^-$  (◇),  $\text{PF}_6^-$  (◇),  $\text{NO}_3^-$  (□),  $\text{Cl}^-$  (—),  $\text{BF}_4^-$  (×). 励起波長: 300 nm.

## 2-2 芳香族カルボン酸とアニオンの 2:1・1:1 逐次ヘテロ会合現象

カルボン酸 **9** の各種アニオンによる滴定曲線の違いは、アニオンの電荷、塩基性、カルボキシル基との水素結合の可能性に起因すると考えられる。そこで、塩基性が強く 2 価のアニオンである  $\text{HPO}_4^{2-}$  ( $\text{p}K_b = 6.8$ ), 同じく 2 価であるが中程度のアニオンである  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\text{p}K_b = 12.0$ ), さらに  $\text{SO}_4^{2-}$  と同程度の塩基性で 1 価のアニオンである  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ( $\text{p}K_b = 11.8$ ) の 3 種のアニオンに対するカルボン酸のスペクトル応答を比較することにより、アニオン種による応答変化を説明することができると考えた。

### 2-2-1 1-ピレンカルボン酸 (**11**) の UV および蛍光スペクトル滴定

カルボン酸 **11** 自体の UV および蛍光スペクトルと、(TBA)OH を加えカルボン酸を完全なアニオン種としたときの UV および蛍光スペクトルを測定した (図 2-3)。カルボン



酸 **11** のアセトニトリル溶液の吸収スペクトルは 350 nm を含む複数の吸収極大を示し、350 nm でのモル吸光係数は  $\epsilon = 25,000 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$  であった。カルボン酸 **11** のアセトニトリル溶液に (TBA)OH を加えると吸収スペクトルは大きく変化し、348 nm と 332 nm に新たな吸収極大が現れた。

一方、カルボン酸 **11** のアセトニトリル溶液を 350 nm の紫外光で励起すると、390 nm および 410 nm に発光極大をもつ蛍光スペクトルを示した (図 2-4)。これに (TBA)OH を加えると化合物 **11** の蛍光は完全に消光した。

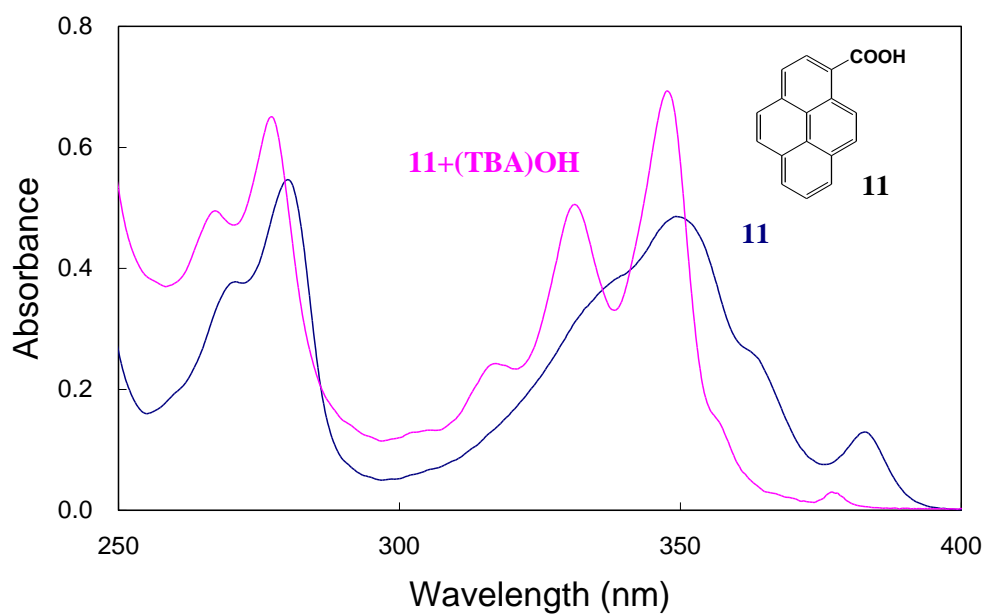


図 2-3. カルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L, CH<sub>3</sub>CN) (—)および, (TBA)OH を加えたとき (—)の UV スペクトル.

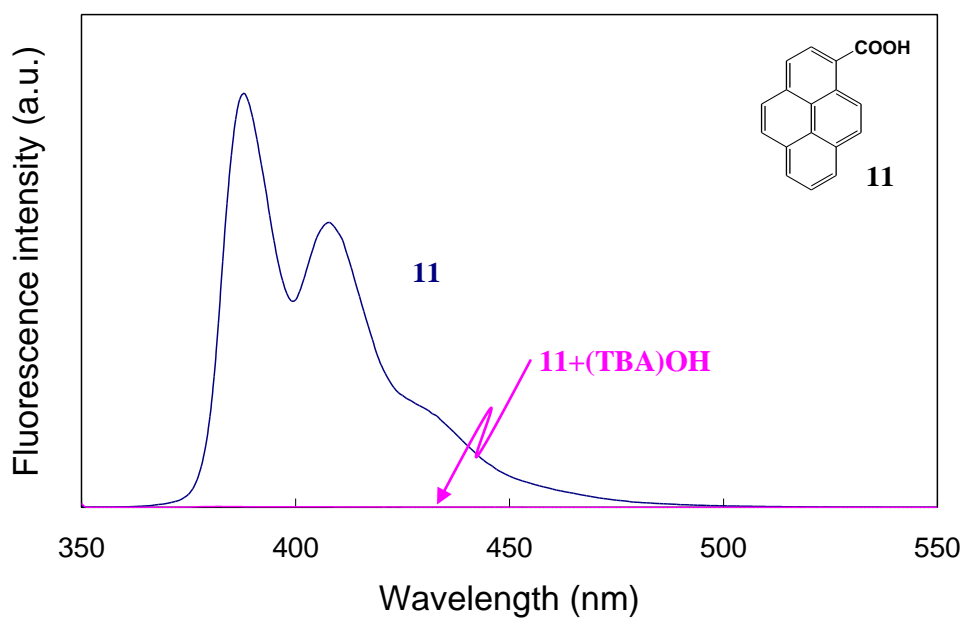


図 2-4. カルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L, CH<sub>3</sub>CN) (—)および, (TBA)OH を加えたとき (—)の蛍光スペクトル. 励起波長: 350nm



### 2-2-1-1 カルボン酸 **11** の $\text{HPO}_4^{2-}$ による UV スペクトル滴定

2 価の電荷をもつ強い塩基性 ( $\text{p}K_{\text{b}} = 6.8$ ) のアニオンである  $\text{HPO}_4^{2-}$  によるカルボン酸 **11** の UV スペクトル滴定を行った. 2-2-1 で示したようにカルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) のアセトニトリル溶液の吸収スペクトルは 350 nm を含む複数の吸収極大を示す. そこに  $\text{HPO}_4^{2-}$  を加えるとカルボン酸 **11** の吸収スペクトルはその形を大きく変え, 新たに 348 nm および 332 nm に吸収極大が現れた (図 2-5). このときの 348 nm の吸光度をアニオン/カルボン酸 **11** の濃度比に対しプロットところ, 濃度比 0.5 で明確な屈曲点を示す線形応答を示した (図 2-6).

一方, カルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) 溶液を 350 nm で励起すると, 390 nm および 410 nm に発光極大をもつ蛍光スペクトルを示した. そこに  $\text{HPO}_4^{2-}$  を加えると, 390 nm および 410 nm の発光強度は減少した (図 2-7). このときの 390 nm および 410 nm における発光強度を基準に発光強度比 ( $I/I_0$ ) をアニオン/カルボン酸 **11** の濃度比に対しプロットしたところ, 明確な屈曲点を濃度比 0.5 で示す線形応答を示した (図 2-8).

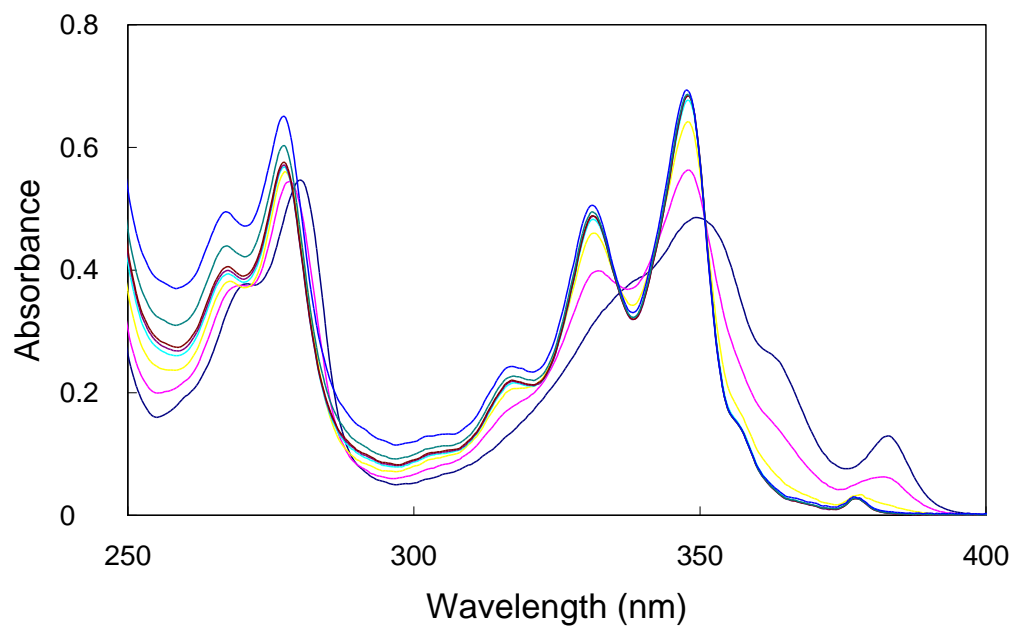


図 2-5. カルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$ による UV スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$ /カルボン酸 **11** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

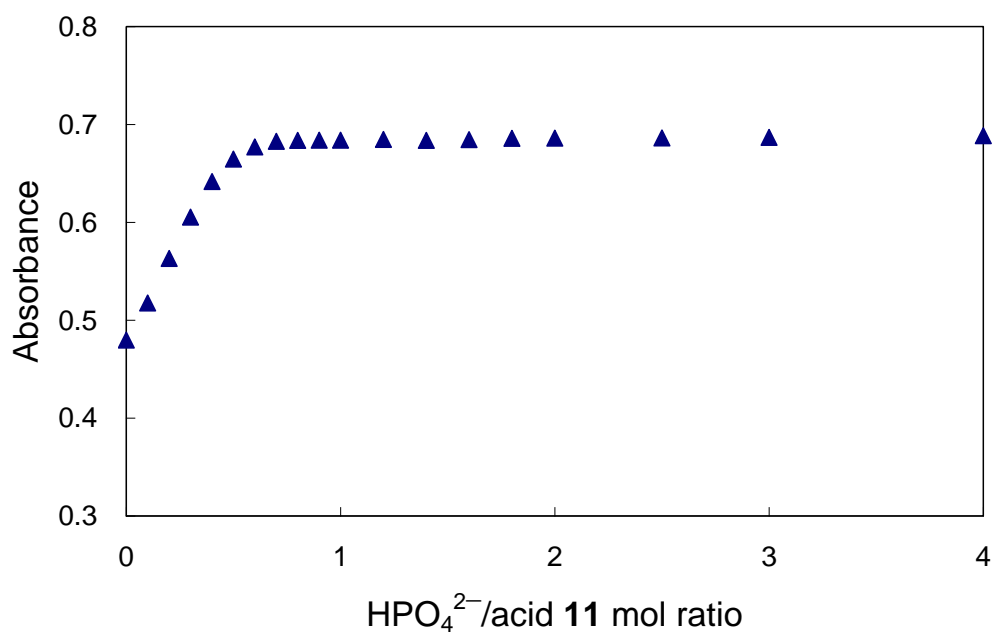


図 2-6. 348 nm でモニターしたカルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$ による UV スペクトル滴定曲線.

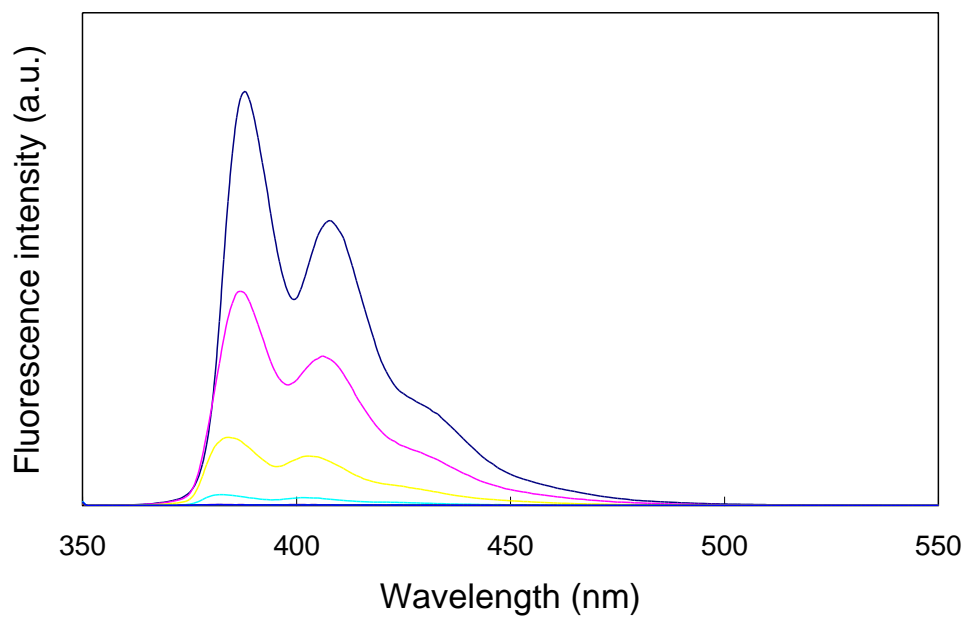


図 2-7. カルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$  による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$ /カルボン酸 **11** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 350 nm.

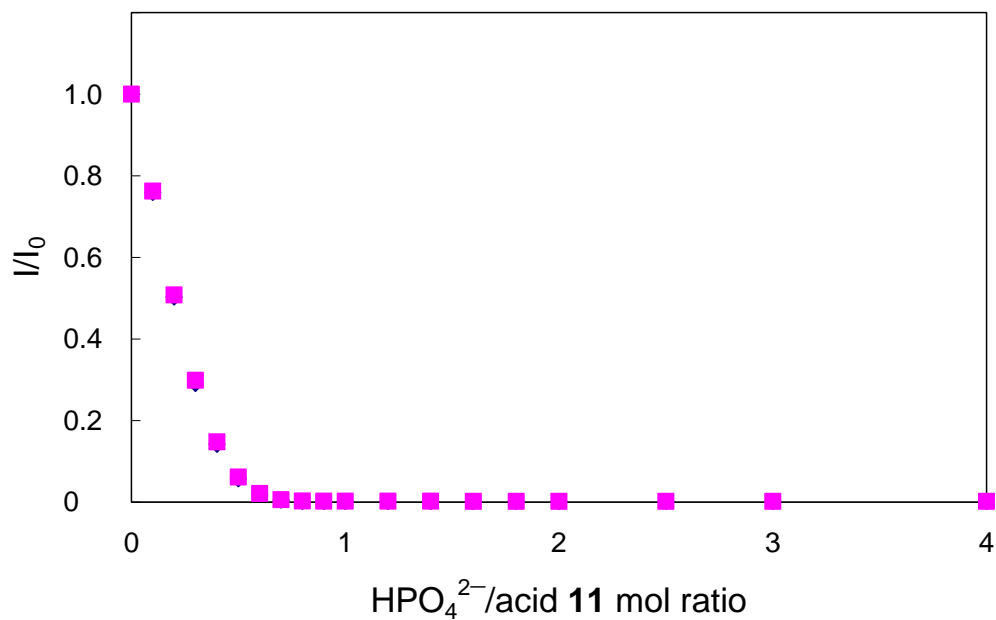


図 2-8. 390 nm (◆)および 410 nm (■)でモニターしたカルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$  による蛍光スペクトル滴定曲線. 励起波長: 350 nm. 2つの曲線はほぼ重なっている.

### 2-2-1-2 カルボン酸 **11** の $\text{SO}_4^{2-}$ による UV スペクトル滴定

2 価の負電荷をもち中程度の塩基性 ( $\text{p}K_{\text{b}} = 12.0$ ) のアニオンである  $\text{SO}_4^{2-}$  によるカルボン酸 **11** の UV スペクトル滴定を行った。カルボン酸 **11** のアセトニトリル溶液に  $\text{SO}_4^{2-}$  を加えると、UV スペクトルは大きく形を変え、348 nm に吸収極大を示す UV スペクトルに変化した (図 2-9)。このときの 348 nm の吸光度をアニオン/カルボン酸 **11** の濃度比に対しプロットしたところ、濃度比 1 に明確な屈曲点を示す線形応答を示した (図 2-10)。

一方、 $\text{SO}_4^{2-}$  によるカルボン酸 **11** の蛍光スペクトル滴定では、カルボン酸 **11** のアセトニトリル溶液に  $\text{SO}_4^{2-}$  を加えると、390 nm および 410 nm の発光極大の発光強度は減少した (図 2-11)。このときの 390 nm および 410 nm における発光強度を基準に発光強度比 ( $I/I_0$ ) をアニオン/カルボン酸 **11** の濃度比に対しプロットしたところ、濃度比 1 に明確な屈曲点を示す線形応答を示した (図 2-12)。

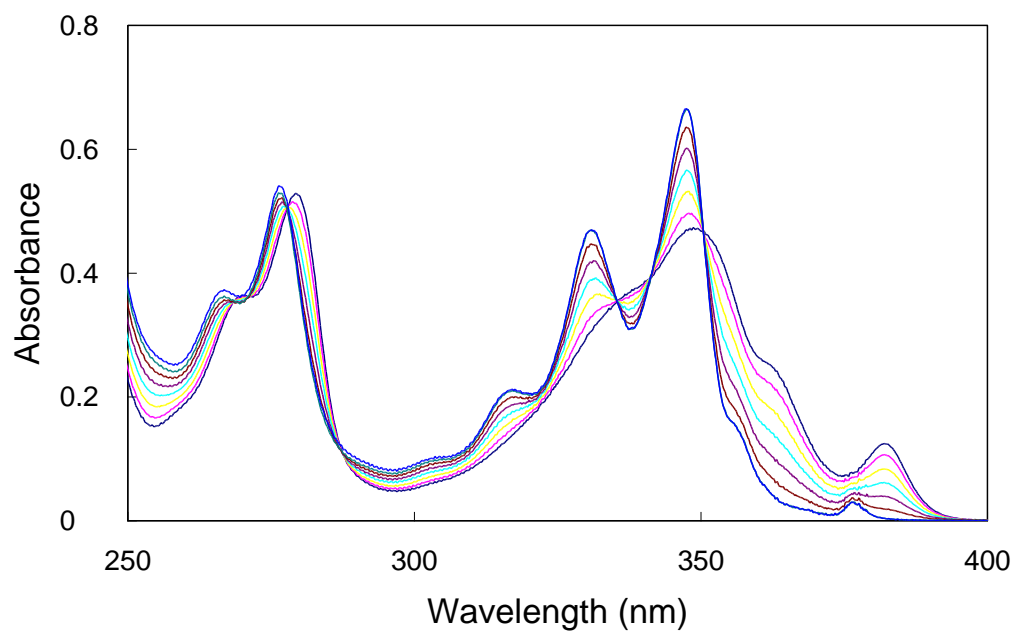


図 2-9. カルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$ による UV スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$ /カルボン酸 **11**の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

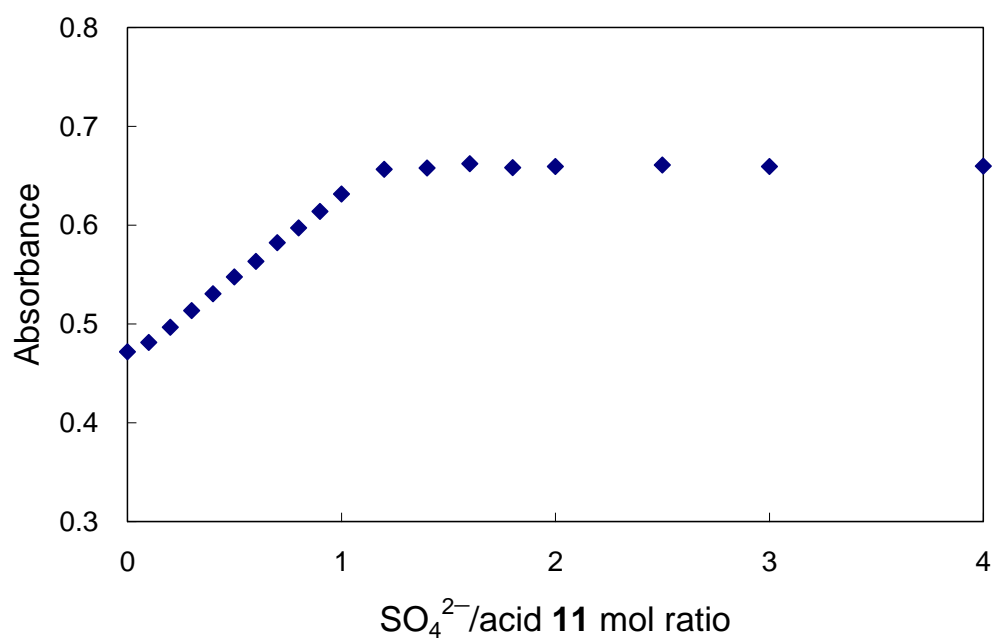


図 2-10. 348 nm でモニターしたカルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$ による UV スペクトル滴定曲線.

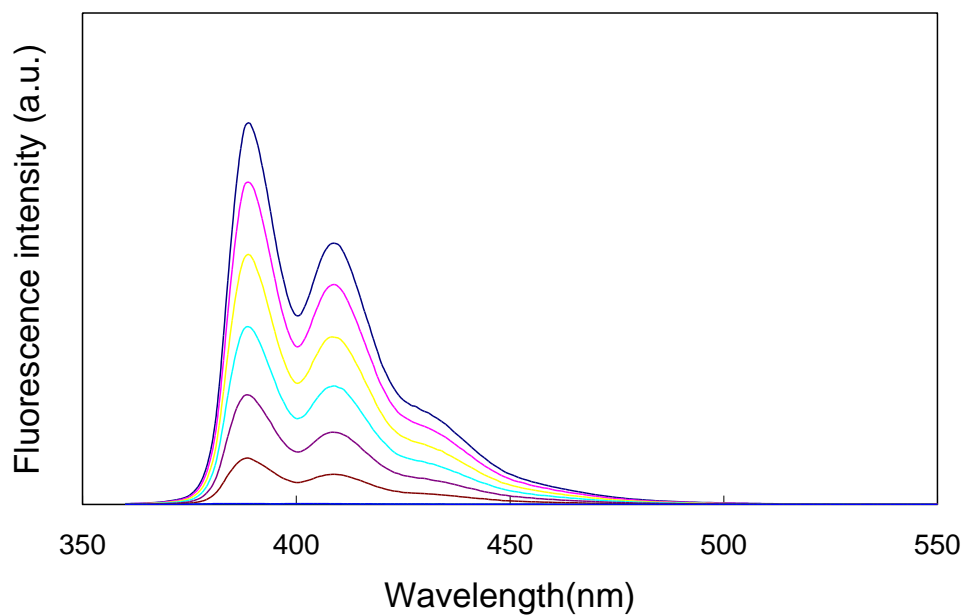


図 2-11. カルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$ /カルボン酸 **11** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 350 nm.

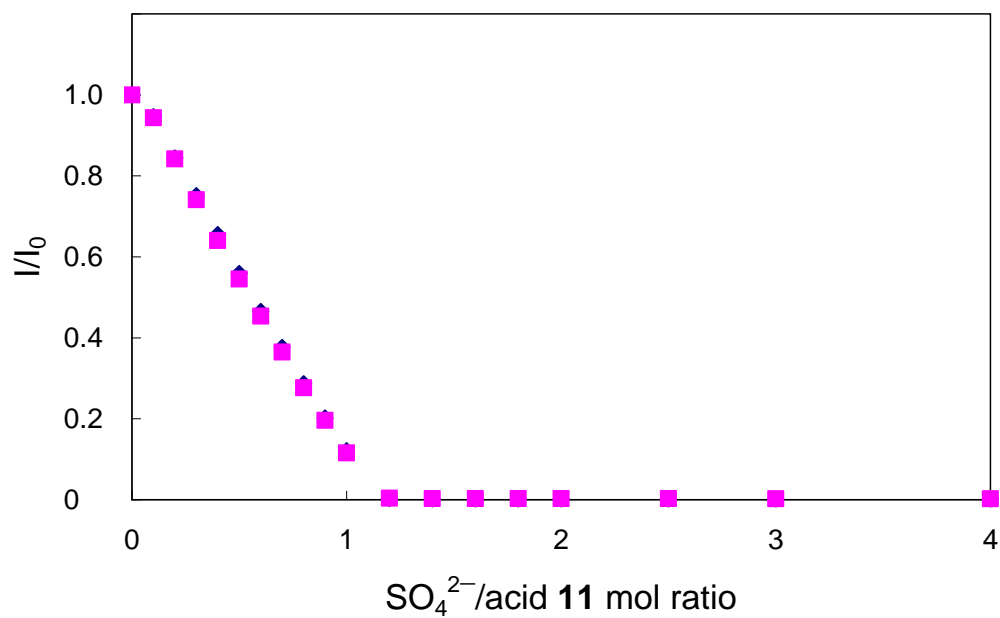


図 2-12. 390 nm (◆)および 410 nm (■)でモニターしたカルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による UV スペクトル滴定曲線. 励起波長: 350 nm. 2つの曲線はほぼ重なっている.

### 2-2-1-3 カルボン酸 **11** の $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ による UV スペクトル滴定

1 価の負電荷をもち中程度の塩基性 ( $\text{p}K_{\text{b}} = 11.8$ ) のアニオンである  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  によるカルボン酸 **11** の UV スペクトル滴定を行った。カルボン酸 **11** のアセトニトリル溶液に  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  を加えても、アニオン/カルボン酸 **11** の濃度比 0.2 までほとんどスペクトルの変化はなかった。さらにアニオンを加えると吸収スペクトルは大きく形を変え 348 nm および、332 nm に新たに吸収極大が現れた (図 2-13)。このときの 348 nm の吸光度を濃度比に対しプロットしたところ、濃度比 0.2 まで吸光度はほとんど変化せず、濃度比 0.3 から緩やかに変化した (図 2-14)。つまり、この滴定曲線全体としては S 字応答を示し、カルボン酸とアニオンの相互作用は 2 種類以上の化学種が存在することを示している。

一方、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  によるカルボン酸 **11** の蛍光スペクトル滴定では、カルボン酸 **11** のアセトニトリル溶液に  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  を加えても、アニオン/カルボン酸 **11** の濃度比 0.2 までほとんど発光強度の変化は無く、さらにアニオンを加えると発光強度は徐々に減少した (図 2-15)。このときの 390 nm における発光強度を基準に発光強度比 ( $I/I_0$ ) をアニオン/カルボン酸 **11** の濃度比に対しプロットした。その結果、濃度比 0.2 まではほとんど発光強度比に変化は無く、濃度比 0.3 から徐々に変化した (図 2-16)。

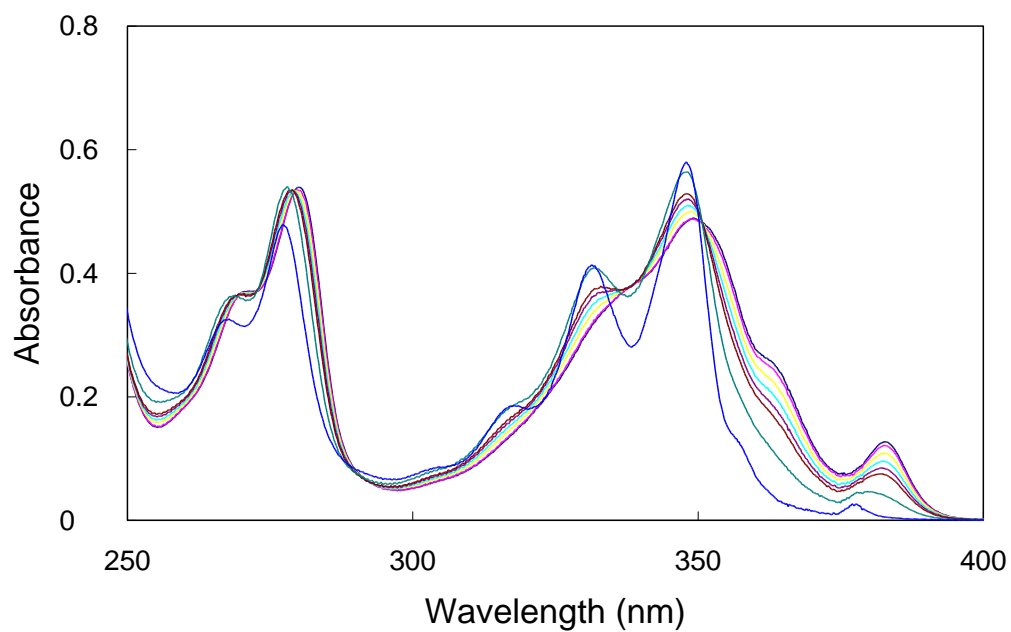


図 2-13. カルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$  による UV スペクトル滴定.  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$ /カルボン酸 **11** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

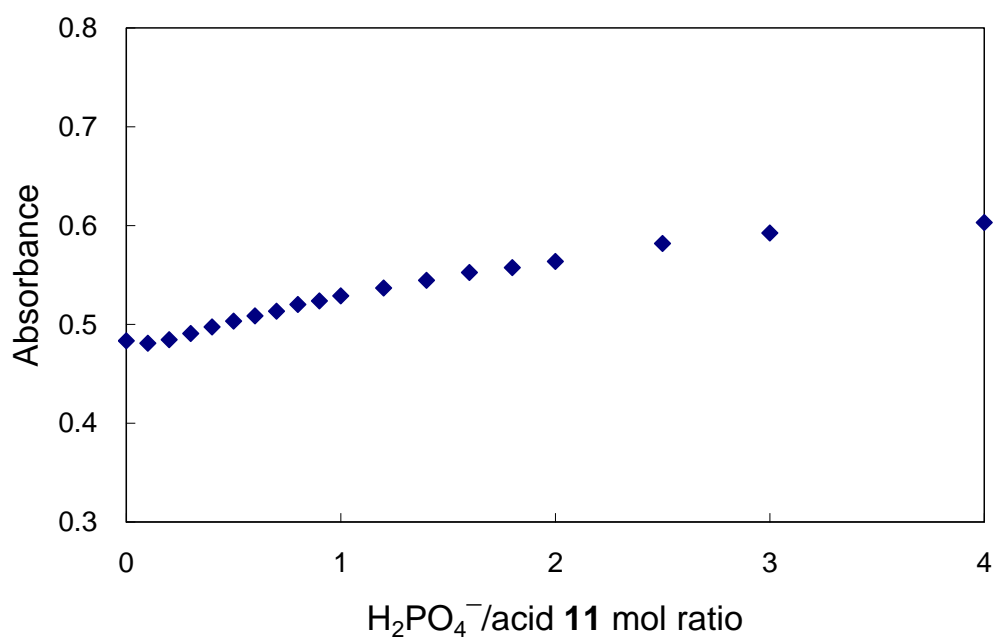


図 2-14. 348 nm でモニターしたカルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$  による UV スペクトル滴定曲線.



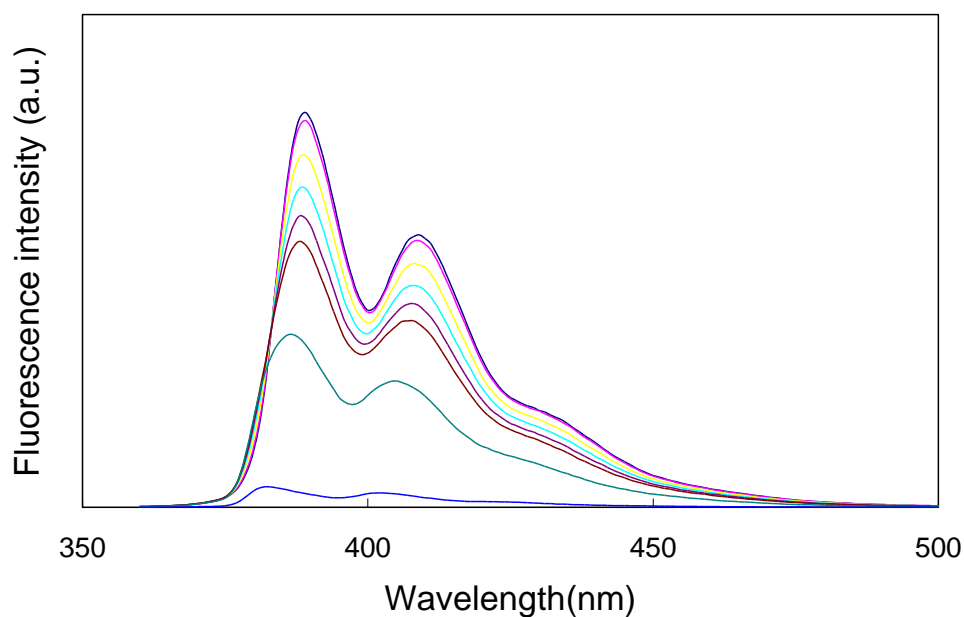


図 2-15. カルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$ による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$ /カルボン酸 **11** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 350 nm.

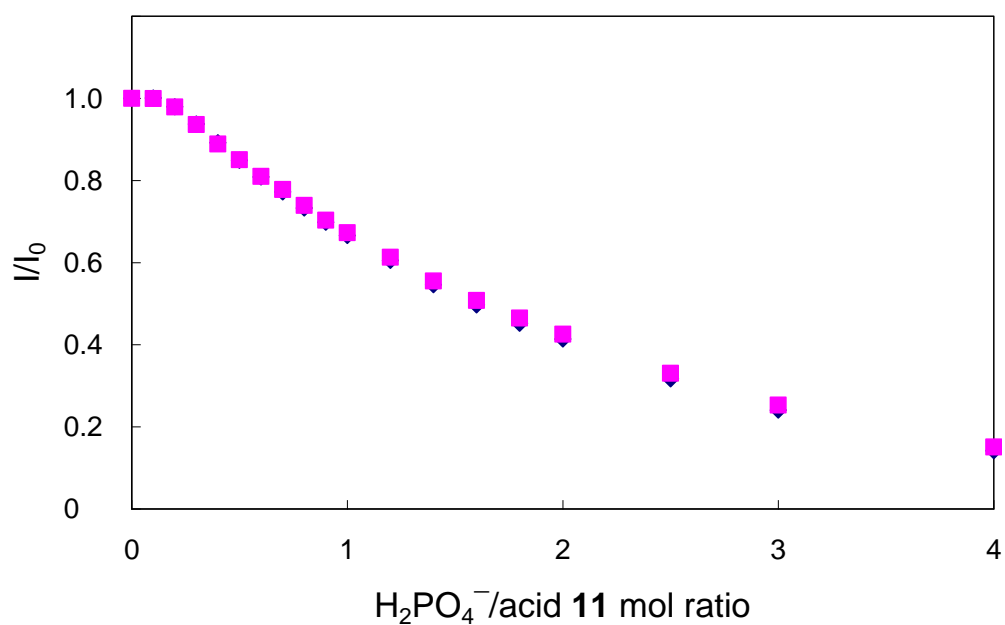
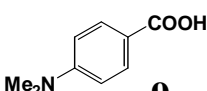
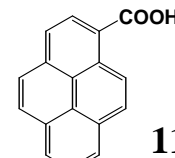


図 2-16. 390 nm (◆)および 410 nm (■)でモニターしたカルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$ による UV スペクトル滴定曲線. 励起波長: 350 nm. 2 つの曲線はほぼ重なっている.

## 2-2-2 単純芳香族カルボン酸とアニオンの 2:1・1:1 逐次ヘテロ会合体

カルボン酸 **9** および **11** の  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  による UV スペクトル滴定の結果,  $\text{HPO}_4^{2-}$  による UV スペクトル滴定の滴定曲線はカルボン酸 **9** および **11** 双方共にアニオン/カルボン酸の濃度比 0.5 で明確な屈曲点を示す線形応答を示した.  $\text{SO}_4^{2-}$  による滴定曲線では, カルボン酸 **9** の場合 S 字応答を示し, カルボン酸 **11** では濃度比 1 で屈曲点を示す線形応答となった. さらに,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  による滴定曲線では, カルボン酸 **9** の場合ほとんど変化を示さなかったのに対し, カルボン酸 **11** では S 字応答を示した (表 2-2). また, 蛍光スペクトル滴定の滴定曲線も UV スペクトル滴定と同様の変化を示した.

表 2-2. カルボン酸とアニオンの組み合わせによる滴定曲線の応答変化

			 <b>9</b> $(\text{p}K_b = 9.0)$	 <b>11</b> $(\text{p}K_b = 10.3)$
アニオン	価数	$\text{p}K_b$		
$\text{HPO}_4^{2-}$	-2	6.8	線形	線形
$\text{SO}_4^{2-}$	-2	12.0	S字	線形
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	-1	11.8	—	S字

\*括弧内の  $\text{p}K_b$  は共役塩基の塩基性

これらの違いは i) カルボン酸の共役塩基の塩基性とアニオンの塩基性の差, ii) アニオンの電荷数, および iii) カルボン酸とアニオンとの水素結合の可能性, この 3 つの点で説明することができる. まず, 塩基性が強く 2 価のアニオンである  $\text{HPO}_4^{2-}$  ( $\text{p}K_b=6.8$ ) の場合, カルボン酸 **9** および **11** の滴定曲線は濃度比 0.5 で屈曲点を示した. つまり, 2:1 のカルボン酸—アニオン相互作用を明示している.  $\text{SO}_4^{2-}$  とカルボン酸 **11** の組み合わせでは, カルボン酸 **11** の共役塩基の塩基性 ( $\text{p}K_b=10.3$ ) に比べ  $\text{SO}_4^{2-}$  の塩基性 ( $\text{p}K_b=12.0$ ) は弱い,  $\text{SO}_4^{2-}$  が 2 価の負

電荷をもつためカルボキシル基に負電荷の発生を伴う 1:1 ヘテロ錯形成をしたと考えられる。一方、カルボン酸 **9** と  $\text{SO}_4^{2-}$  の組み合わせではカルボン酸の共役塩基の塩基性と  $\text{SO}_4^{2-}$  との塩基性の差はカルボン酸 **11** との差に比べさらに大きい。そのため、2:1 ヘテロ会合体を形成してもアニオンの電荷が 2 つのカルボン酸に分散するため、カルボン酸に負電荷を発生させることができず、カルボン酸 **9** の電子状態の変化がほとんど無かったと考えられる。しかし、1:1 会合体では 1 つのカルボン酸あたり 2 つの負電荷が存在することになりカルボン酸陰イオンを発生させることができたと考えられる。このような連続的な 2:1・1:1 会合の結果、カルボン酸 **9** の  $\text{SO}_4^{2-}$  による滴定曲線は S 字応答を示したと考えられる (スキーム 2-2)。

一方、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ( $\text{pK}_b=11.9$ )<sup>6)</sup> は  $\text{SO}_4^{2-}$  と同程度の塩基性であるが 1 価のアニオンである。そのため、カルボン酸 **9** と  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  が 1:1 で相互作用してもカルボン酸陰イオンを発生させることができないため、スペクトル変化もほとんど無かったと考えられる。しかし、カルボン酸 **11** と  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  の組み合わせでは、カルボン酸と  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  が 2 組の八員環水素結合を介して 2:1 ヘテロ会合体を形

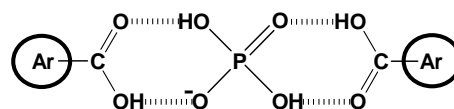
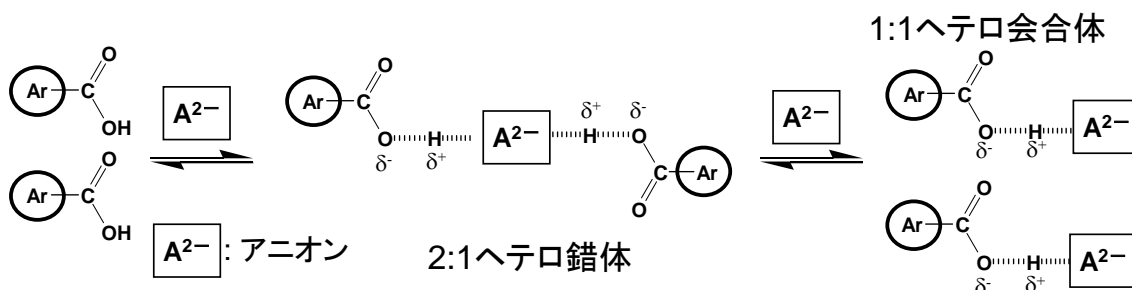


図 2-17. カルボン酸と  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  による八員環水素結合を介した 2:1 ヘテロ錯体

成可能である (図 2-17)。さらにアニオンを加えると 1:1 ヘテロ会合体を形成し、カルボン酸への負電荷の成長により曲線は S 字応答を示したと考えられる。



スキーム 2-2. カルボン酸と 2 価アニオンによる 2:1・1:1 逐次ヘテロ錯形成

### 2-3 カルボン酸 9 と $\text{SO}_4^{2-}$ の Job plot

カルボン酸 9/ $\text{SO}_4^{2-}$  会合体の化学量論比を明らかにするため、UV スペクトルによるカルボン酸 9 ( $4.46 \times 10^{-6}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) と  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $4.46 \times 10^{-6}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の Job プロットを検討した。その結果、カルボン酸 9/(カルボン酸 9+ $\text{SO}_4^{2-}$ ) の濃度比 0.1~0.7 間の変化し、濃度比 0.5 に近い 0.4 で極大値を示した。また、濃度比 0.7~1 まではほとんど変化がなかった (図 2-18)。この結果から、カルボン酸 9 と  $\text{SO}_4^{2-}$  は 2:1 および 1:1 で会合していることが考えられる。しかし、カルボン酸の濃度が薄く吸光度の差が最大で 0.015 と非常に小さいため、正確な化学量論比を決定することはできなかった。

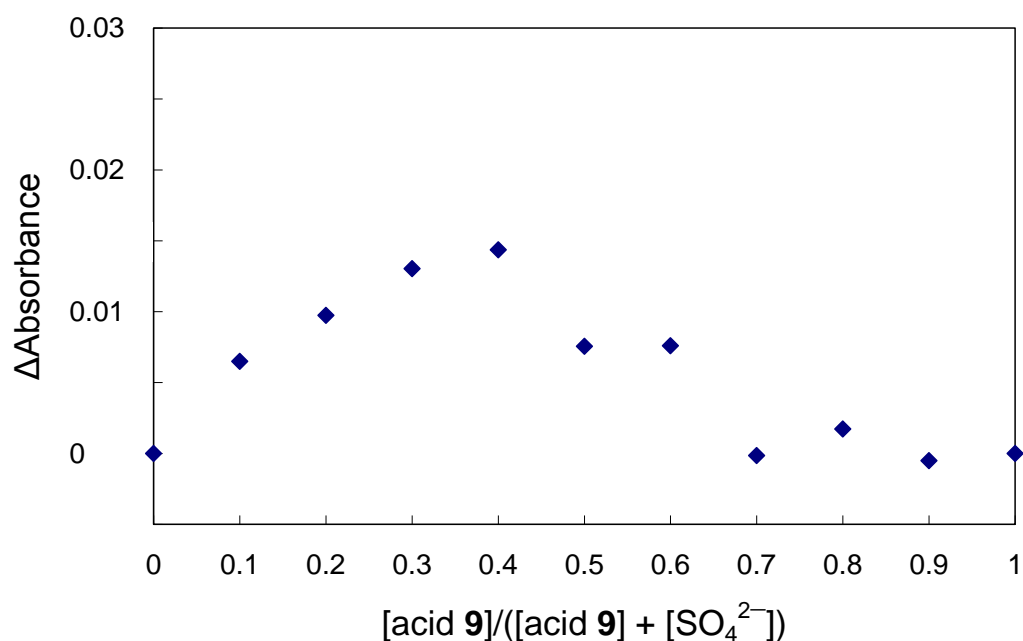


図 2-18. 275 nm でモニターしたカルボン酸 9 ( $4.46 \times 10^{-6}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) と  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による Job プロット。

## 2-4 カルボン酸 **9**/(TBA)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合溶液およびカルボン酸 **11**/(TBA)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 混合液の ESI-MS による質量分析

高次会合体の存在を直接確かめるため、ESI-MS によるカルボン酸とアニオンの混合アセトニトリル溶液の質量分析を行った。カルボン酸 **9** と (TBA)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> との混合溶液を分析した結果 (図 2-19), 1:1 ヘテロ会合体  $m/z = 503$  ( $[\mathbf{9}+(\text{TBA})\text{SO}_4]^-$ ) の存在は確認できるものの, 2:1 ヘテロ会合体にあたる  $m/z = 213$  ( $[\mathbf{9}+\mathbf{9}+\text{SO}_4]^{2-}$ ) ピークは確認できなかった。これは, カルボン酸 **9** と  $\text{SO}_4^{2-}$  が 2:1 ヘテロ会合していたとしてもイオン化した際に解離したため考えられる。一方, カルボン酸 **11** と (TBA)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> の混合物の場合, 2:1 ヘテロ会合体にあたるピークを確認した (図 2-20)。これは, 2-2-2 で示したように, カルボン酸と  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  が八員環水素結合を介する 2:1 ヘテロ会合体を形成したため ESI でイオン化する際, カルボン酸とアニオンの会合体が比較的安定であったと考えられる。このとき, 確認できた  $m/z$  値とそれに対応する錯体は,  $m/z = 343$  ( $[\mathbf{11}+\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ ),  $m/z = 491$  ( $[\mathbf{11}+\mathbf{11}-\text{H}]^-$ ),  $m/z = 584$  ( $[\mathbf{11}+(\text{TBA})\text{HPO}_4]^-$ ),  $m/z = 589$  ( $[\mathbf{11}+\mathbf{11}+\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ ) であった。このように, カルボン酸 **11** と  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  の 2:1 ヘテロ会合体, 1:1 ヘテロ会合体を ESI-MS により直接確認することに成功した。

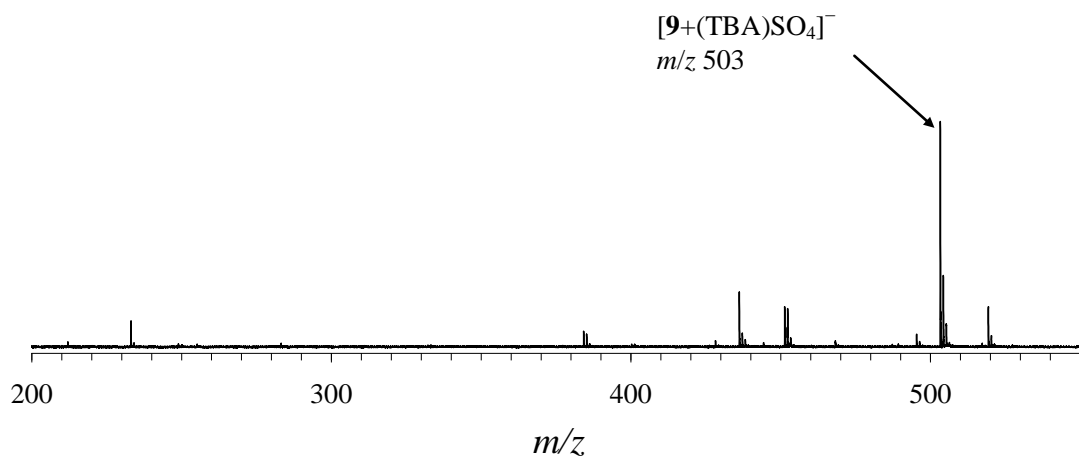


図 2-19. カルボン酸 **9** と  $(TBA)_2SO_4$  のアセトニトリル混合溶液の質量スペクトル (ESI-MS).

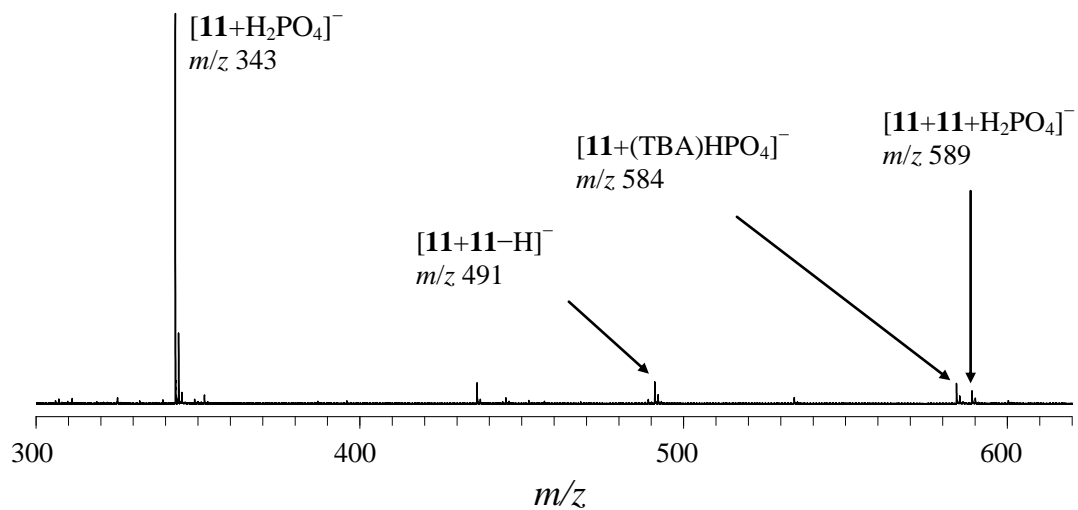


図 2-20. カルボン酸 **11** と  $(TBA)H_2PO_4$  のアセトニトリル混合溶液の質量スペクトル (ESI-MS).

## 2-5 酸性官能基を有する芳香族化合物とアニオンとのヘテロ会合における S 字応答

### 2-5-1 酸性官能基を有する芳香族化合物の $\text{SO}_4^{2-}$ によるスペクトル滴定

これまでカルボン酸とアニオンとの 2:1・1:1 逐次ヘテロ会合現象について述べてきた。そこで、このヘテロ会合現象はヘテロ芳香族カルボン酸や、ボロン酸、スルホンアミドなどのカルボキシ基以外の酸性官能基においても同様の現象が起こるかどうか確かめることを目的に、2-キノリンカルボン酸 ( $\text{p}K_{\text{b}}=9.0$ )<sup>7)</sup> (**12**)、1-ピレンボロン酸 ( $\text{p}K_{\text{b}}=5.5$ )<sup>7)</sup> (**13**)および、5-(ジメチルアミノ)-1-ナフタレンスルホンアミド ( $\text{p}K_{\text{b}}=4.1$ )<sup>10)</sup> (**14**)の  $\text{SO}_4^{2-}$  によるスペクトル滴定を行った (図 2-21)。溶媒にはアセトニトリルを用いた。

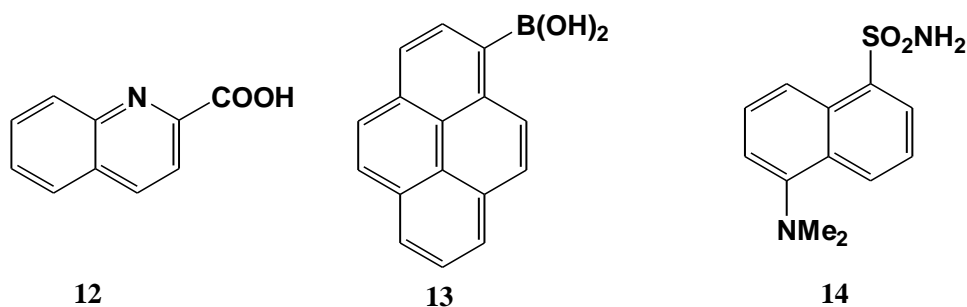


図 2-21. 芳香族化合物の構造式

#### 2-5-1-1 2-キノリンカルボン酸の $\text{SO}_4^{2-}$ による UV スペクトル滴定

ピリジン環を含む 2-キノリンカルボン酸 (**12**) ( $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $\text{SO}_4^{2-}$  による UV スペクトル滴定を行った。カルボン酸 **12** のアセトニトリル溶液の吸収スペクトルは 238 nm に吸収極大を示し、 $\text{SO}_4^{2-}$  を加えてもアニオン/カルボン酸 **12** の濃度比 0.4 までは吸収スペクトルはほとんど変化が無かった。さらに  $\text{SO}_4^{2-}$  を加えると、238 nm の吸光度が減少し、濃度比 2 まで吸光度の減少は続いた (図 2-22)。このときの 238 nm の吸光度変化をアニオン/カルボン酸 **12** の濃度比に対しプロットしたところ、濃度比 0.4 まではほとんど変化が無く、濃度比 0.5 から大きく吸光度が減少し、濃度比 2 まで吸光度は減少した。その後、濃度比 2 以降は変化がほとんど無かった (図 2-23)。このように、滴定曲線全体としては S 字応答を示した。

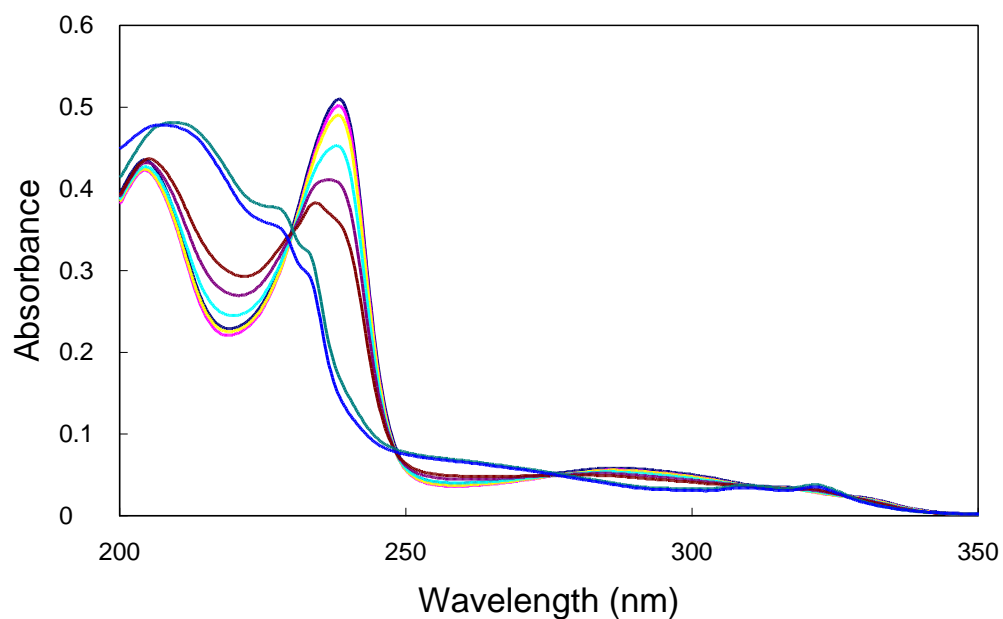


図 2-22. カルボン酸 **12** ( $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$ による UV スペクトル滴定: $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$ /カルボン酸 **12** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

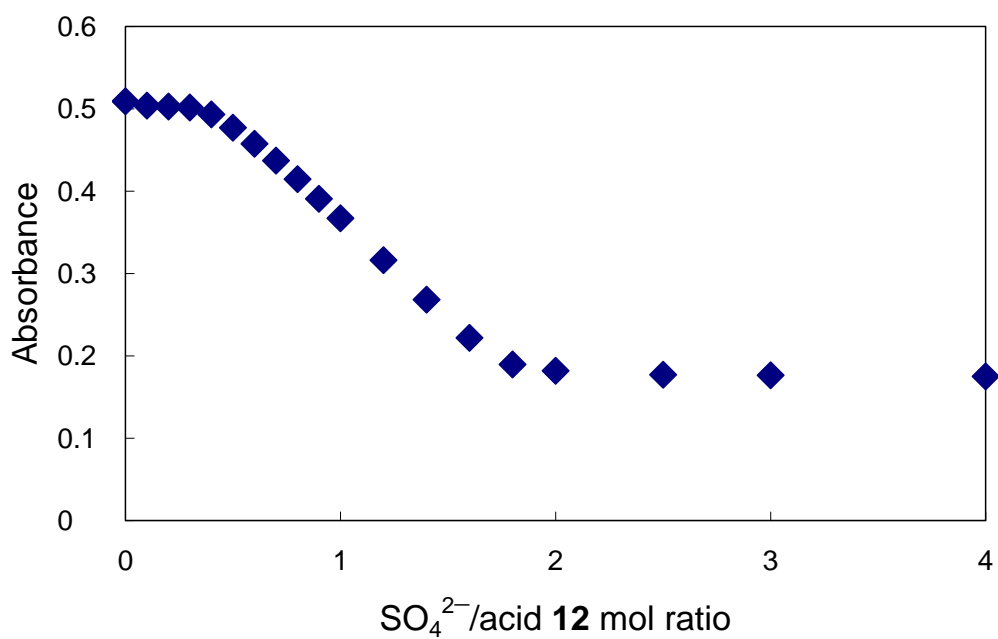


図 2-23. 238 nm でモニターしたカルボン酸 **12** ( $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})\text{SO}_4$  による UV スペクトル滴定曲線.



### 2-5-1-2 1-ピレンボロン酸の $\text{SO}_4^{2-}$ による蛍光スペクトル滴定

芳香族ボロン酸 **13** ( $4.0 \times 10^{-6}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) を用いて  $\text{SO}_4^{2-}$  による蛍光スペクトル滴定を行った。化合物 **13** のアセトニトリル溶液を 341 nm の紫外光で励起すると 397 nm および 378 nm で発光極大をもつ蛍光スペクトルを示した。これに  $\text{SO}_4^{2-}$  を加えるとアニオン/ボロン酸 **13** の濃度比 0.4 まで蛍光スペクトルの変化はほとんど無く、さらにアニオンを加えると蛍光スペクトルは変化し 397 nm および 378 nm の発光強度は減少した (図 2-24)。このときの 378 nm の発光強度を基準にした発光強度比 ( $I/I_0$ ) をアニオン/ボロン酸 **13** の濃度比に対しプロットした。その結果、濃度比 0.4 まではほとんど変化が無く、濃度比 0.5 から発光強度比は減少し始め、濃度比 4 まで発光強度比は大きく減少した (図 2-25)。滴定曲線全体としては S 字応答を示した。

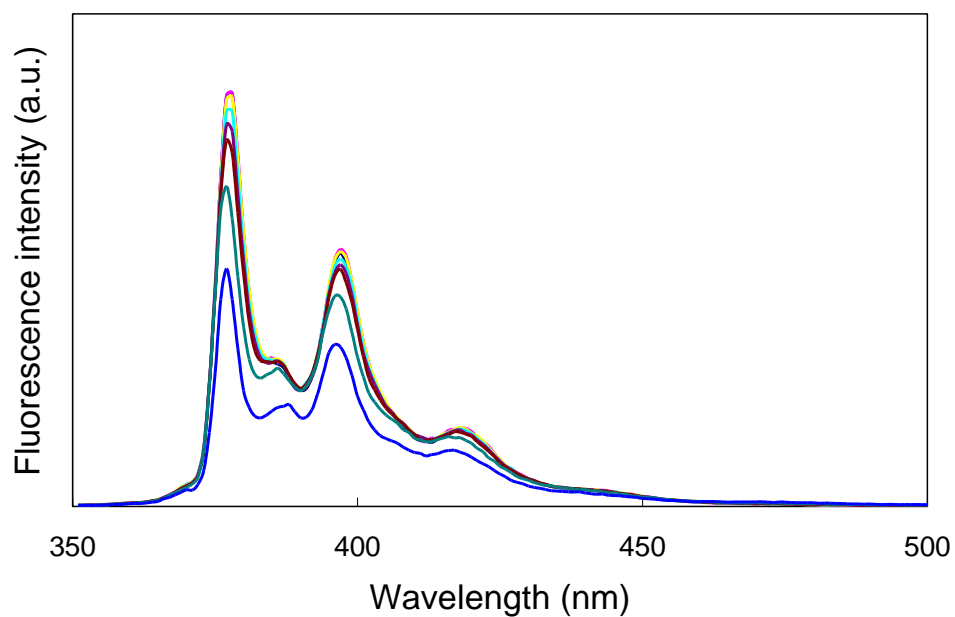


図 2-24. ボロン酸 **13** ( $4.0 \times 10^{-6}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  とボロン酸 **13** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 341 nm.

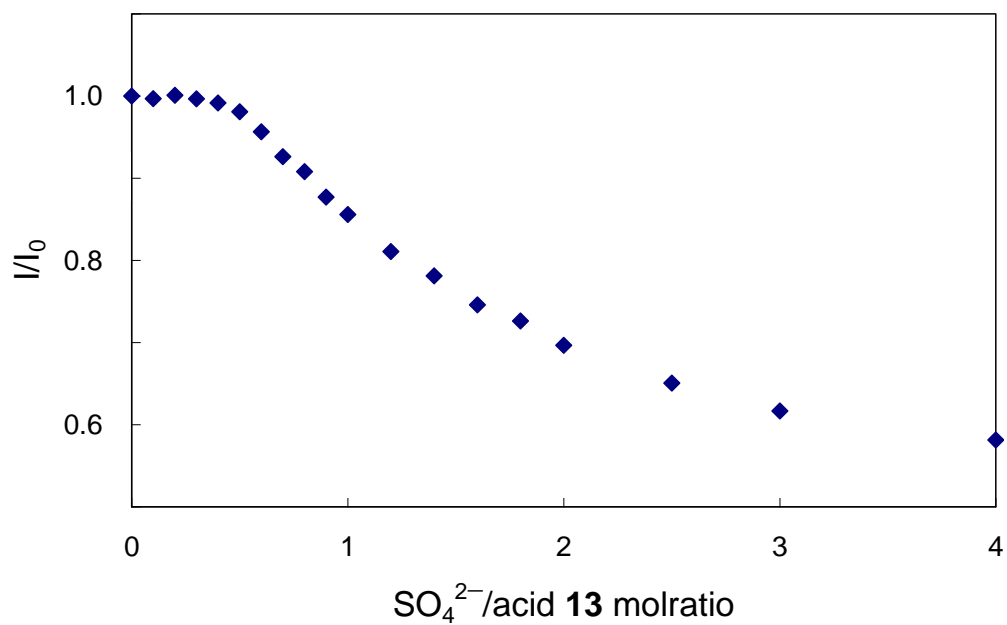


図 2-25. 378 nm でモニターしたボロン酸 **13** ( $4.0 \times 10^{-6}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{SO}_4$  による蛍光スペクトル滴定曲線. 励起波長: 341nm.

### 2-5-1-3 5-(ジメチルアミノ)-1-スルホンアミド (**14**)の $\text{SO}_4^{2-}$ による蛍光スペクトル滴定

芳香族スルホンアミド誘導体であるスルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )を用いて  $\text{SO}_4^{2-}$ による蛍光スペクトル滴定を行った. スルホンアミド **14** のアセトニトリル溶液を 343 nm の紫外光で励起すると, 511 nm に発光極大をもつ蛍光スペクトルを示した. これに  $\text{SO}_4^{2-}$ を加えてもアニオン/スルホンアミド **14** の濃度比で 0.3 まで蛍光スペクトルの変化はほとんどなく, さらにアニオンを加えると蛍光スペクトルは変化し, 511 nm の発光強度は減少した (図 2-26). このときの 511 nm の発光強度を基準にした発光強度比 ( $I/I_0$ )をアニオン/スルホンアミド **14** の濃度比に対しプロットしたところ, 濃度比 0.3 まではほとんど変化は無く, 濃度比 0.4 から発光強度比は減少した (図 2-27). その結果, 滴定曲線全体としては S 字応答を示した.

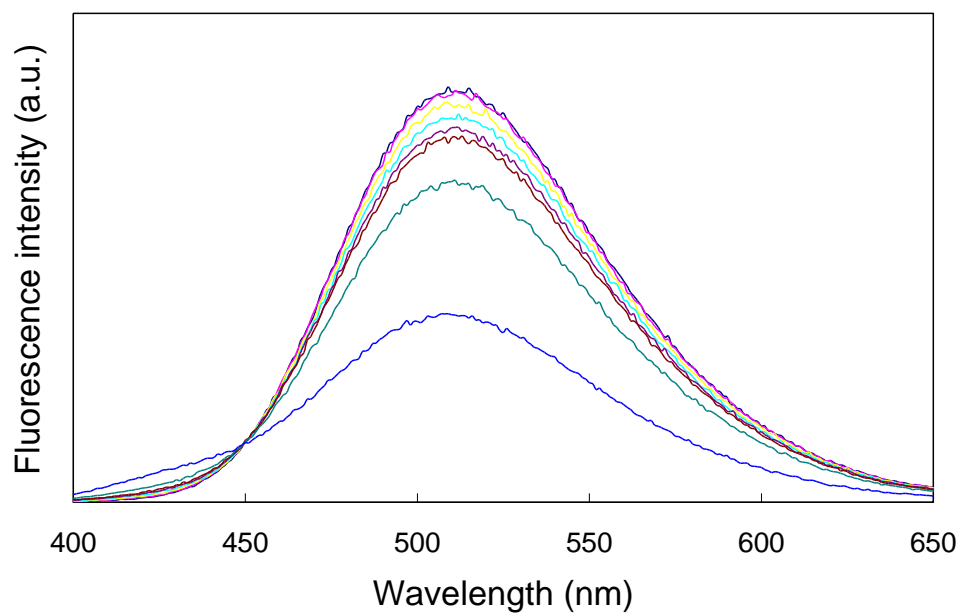


図 2-26. スルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$ /スルホンアミド **14** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 345 nm.

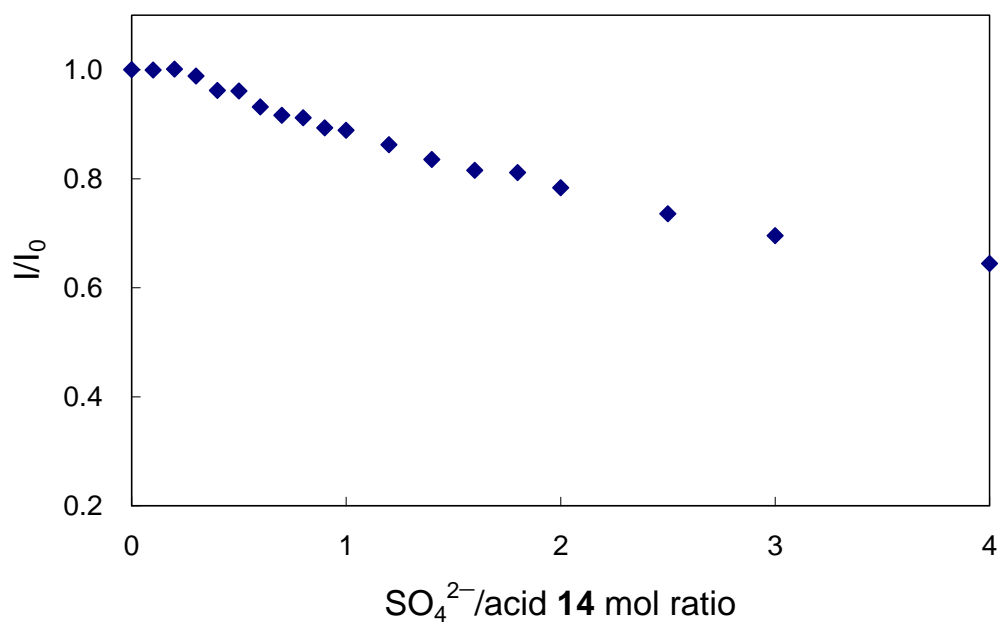


図 2-27. 551 nm でモニターしたスルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})\text{SO}_4$  による UV スペクトル滴定曲線. 励起波長: 345 nm.

## 2-5-2 酸性官能基を有する芳香族化合物と $\text{SO}_4^{2-}$ による 2:1・1:1 逐次ヘテロ会合

化合物 **12**, **13**, **14** の  $\text{SO}_4^{2-}$  によるスペクトル滴定の結果, すべての滴定曲線は S 字応答を示した. これは, スキーム 2-2 で示したカルボン酸とアニオンの 2:1・1:1 逐次ヘテロ会合をするときと同様に, 化合物 **12**, **13**, **14** と  $\text{SO}_4^{2-}$  が 2:1・1:1 ヘテロ会合を起こしたためであると考えられる. つまり, 各化合物と  $\text{SO}_4^{2-}$  が水素結合を介した 2:1 ヘテロ会合体を形成すると,  $\text{SO}_4^{2-}$  の負の電荷は 2 つの化合物に分散する. このときの, 化合物 **12**, **13**, **14** の共役塩基の塩基性はそれぞれ  $\text{p}K_b = 9.0, 5.5,$

4.1 であり,  $\text{SO}_4^{2-}$  の塩基性  $\text{p}K_b = 12.0$  に比べ充分に高い. そのため 2:1 ヘテロ会合体を形成しても化合物 **12**, **13**, **14** に負電荷が成長しない.

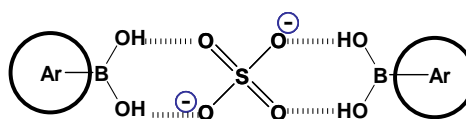


図 2-28. アセトニトリル中でのボロン酸 **13** と  $\text{SO}_4^{2-}$  との 2:1 ヘテロ錯体

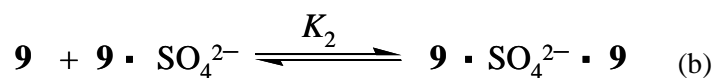
一方,  $\text{SO}_4^{2-}$  の濃度を上げると平衡のシフトシフトにより 1:1 ヘテロ会合体を形成する. このとき, 1 つの化合物あたり 2 つの負電荷が存在することになる. そのため化合物 **12**, **13**, **14** に負電荷を発生させることができ, スペクトルが変化する結果として, スペクトル滴定の滴定曲線は S 字応答を示したと考えられる. 特に化合物 **13** は, 非常に明確な S 字応答を示した. これは, ボロン酸が  $\text{SO}_4^{2-}$  と水素結合を 2 つ介した八員環水素結合を形成し (図 2-28), 安定的に会合現象をおこしたためと考えられる.

これらの結果から, ヘテロ芳香族カルボン酸やカルボキシ基以外の酸性官能基を有する芳香族化合物においても 2:1・1:1 逐次ヘテロ会合現象が起こることが明らかとなり, この現象の一般性が明らかとなった.

## 2-6 熱による S 字応答と線形応答の切り替え

### 2-6-1 カルボン酸 **9** と $\text{SO}_4^{2-}$ のヘテロ会合体の安定性

アセトニトリル中での芳香族カルボン酸誘導体と  $\text{SO}_4^{2-}$  との 2:1 ヘテロ会合体の安定性を知る目的で、カルボン酸 **9** と  $\text{SO}_4^{2-}$  による UV スペクトル滴定の滴定曲線から、会合定数  $K_1$  (式 2-1 a, カルボン酸 **9** と  $\text{SO}_4^{2-}$  の 1:1 会合体) および  $K_2$  (式 2-1 b, カルボン酸 **9** と 1:1 会合体による 2:1 会合体) をカーブフィッティングにより算出した<sup>11)</sup>。その結果、 $\log K_1 > 7$ ,  $\log K_2 = 6.7$  となった。これらの数値から、2:1 および 1:1 ヘテロ会合体は非常に安定であると考えられる。実際に、カルボン酸 **9** の  $\text{SO}_4^{2-}$  による UV スペクトル滴定を 70 °C (図 2-29, 2-30) で行ったが、滴定曲線は 26 °C (図 2-31, 2-32) および 10 °C (図 2-33, 2-34) の結果とほとんど同じであった。



式 2-1. カルボン酸 **9** と  $\text{SO}_4^{2-}$  の 1:1 および 2:1 会合の定義式

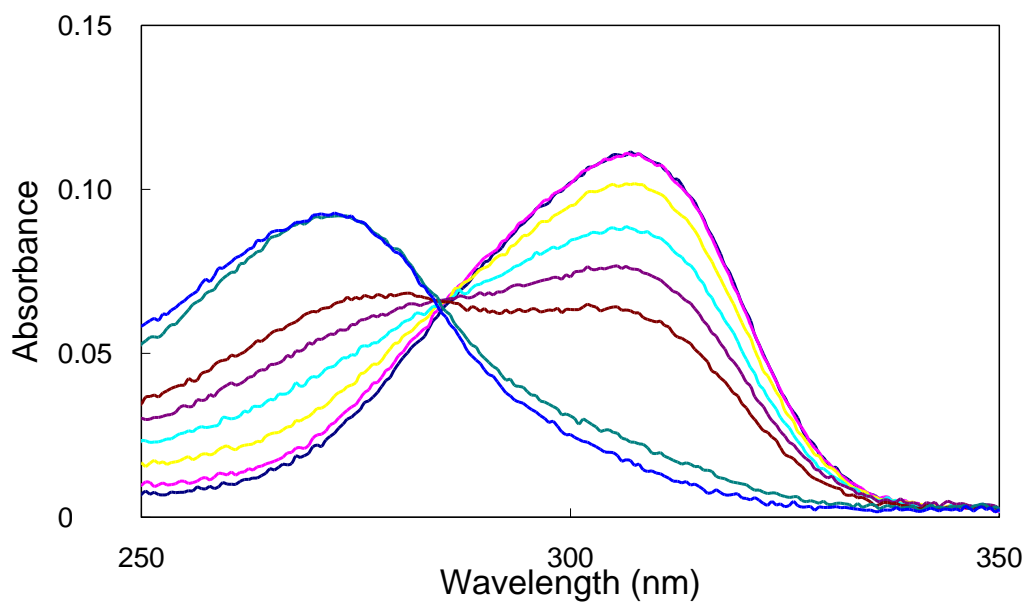


図 2-29. カルボン酸 **9** ( $4.46 \times 10^{-6}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による UV スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  とカルボン酸 **9** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 温度: 70 °C.

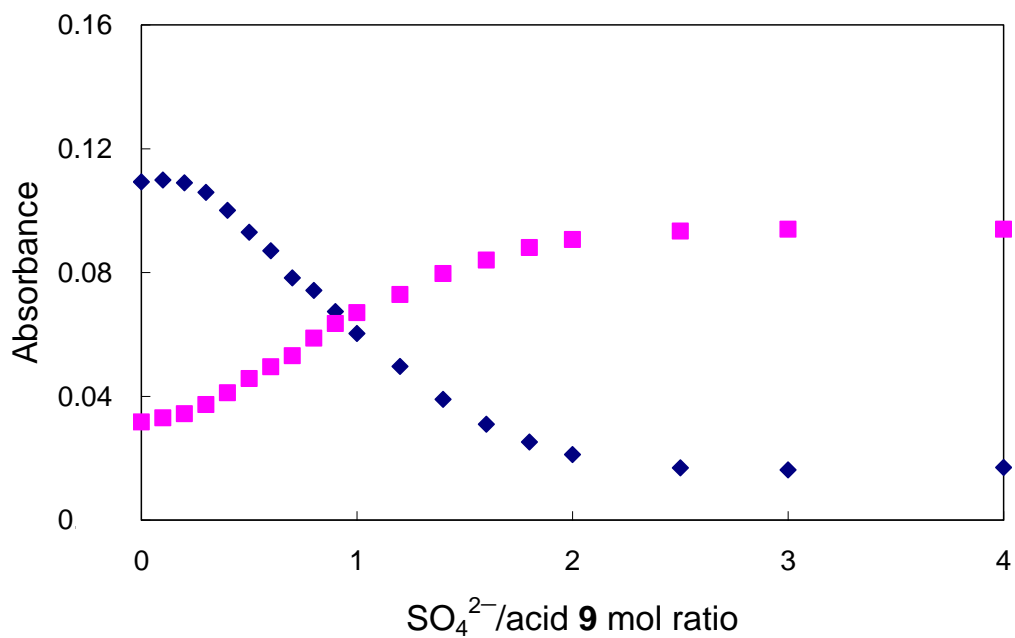


図 2-30. 275 nm (■)および 309 nm (◆)でモニターしたカルボン酸 **9** ( $4.46 \times 10^{-6}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による UV スペクトル滴定曲線. 温度: 70 °C.

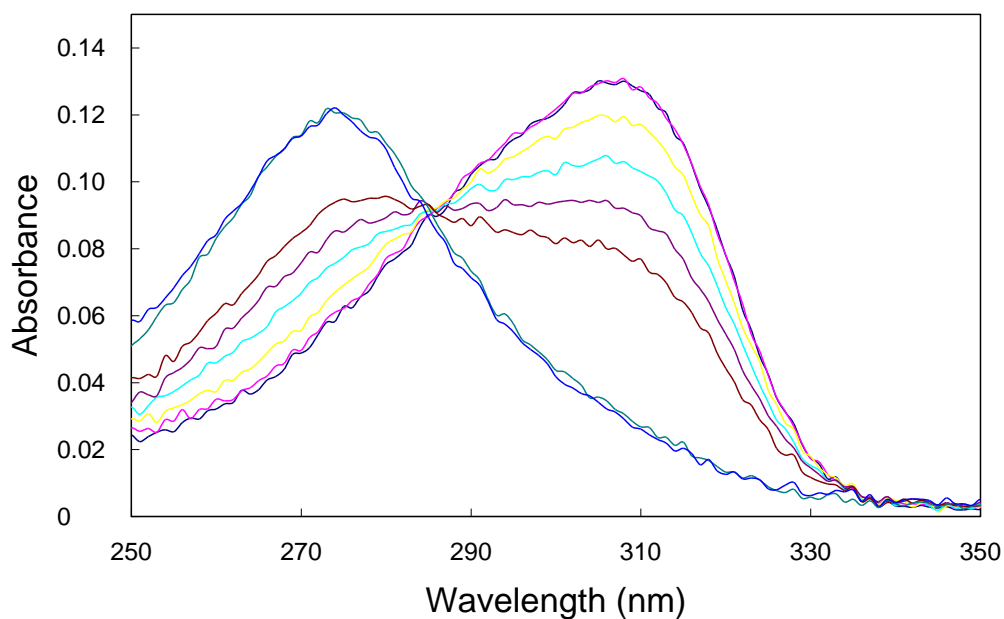


図 2-31. カルボン酸 **9** ( $4.46 \times 10^{-6}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による UV スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  とカルボン酸 **9** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 温度: 26 °C.

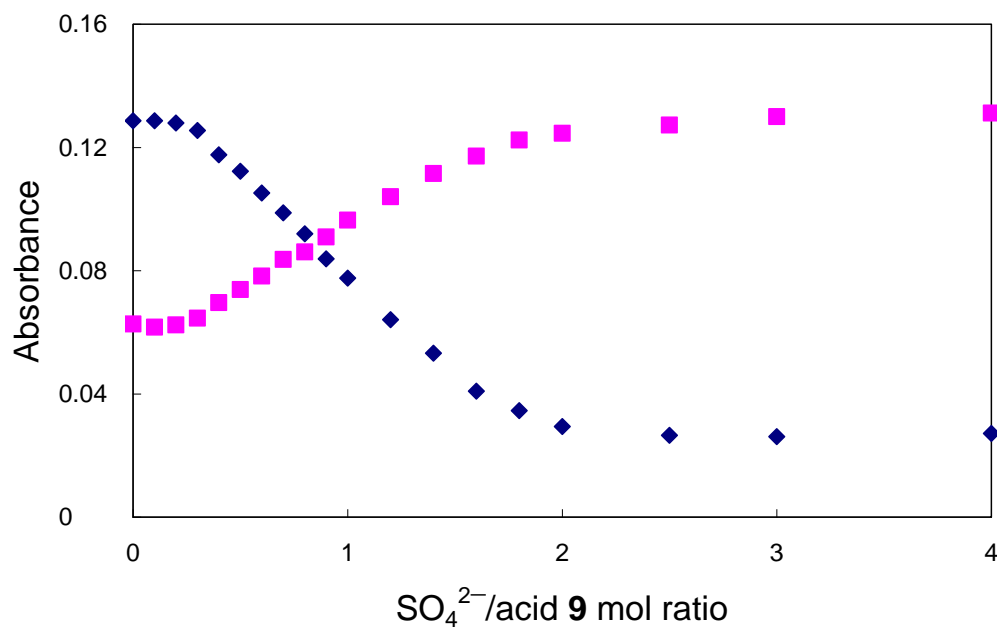


図 2-32. 275 nm (■)および 309 nm (◆)でモニターしたカルボン酸 **9** ( $4.46 \times 10^{-6}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による UV スペクトル滴定曲線. 温度: 26 °C.



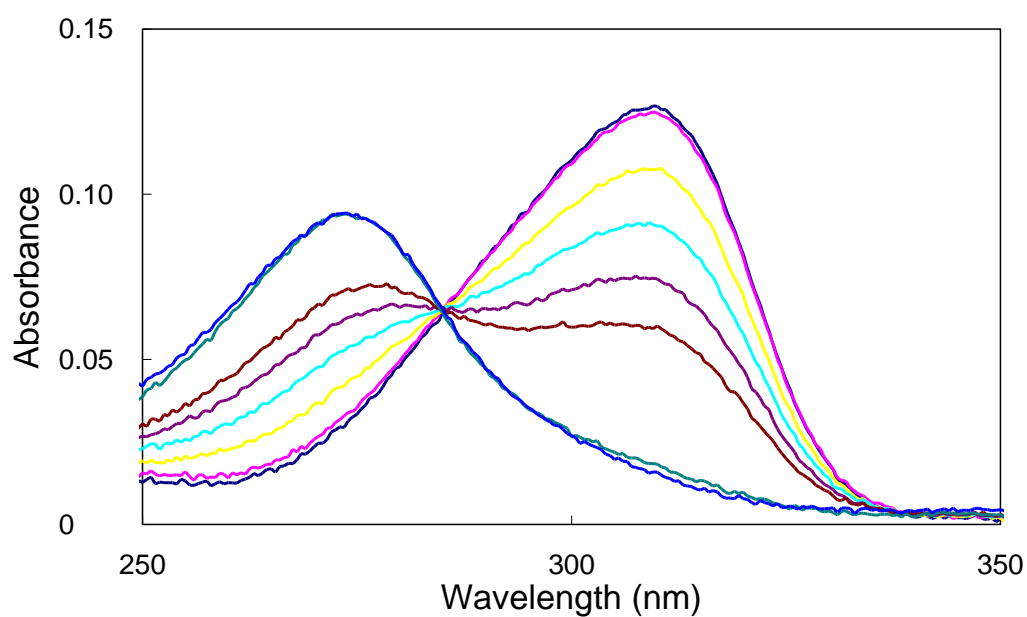


図 2-33. カルボン酸 **9** ( $4.46 \times 10^{-6}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による UV スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  とカルボン酸 **9** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 温度: 10 °C.

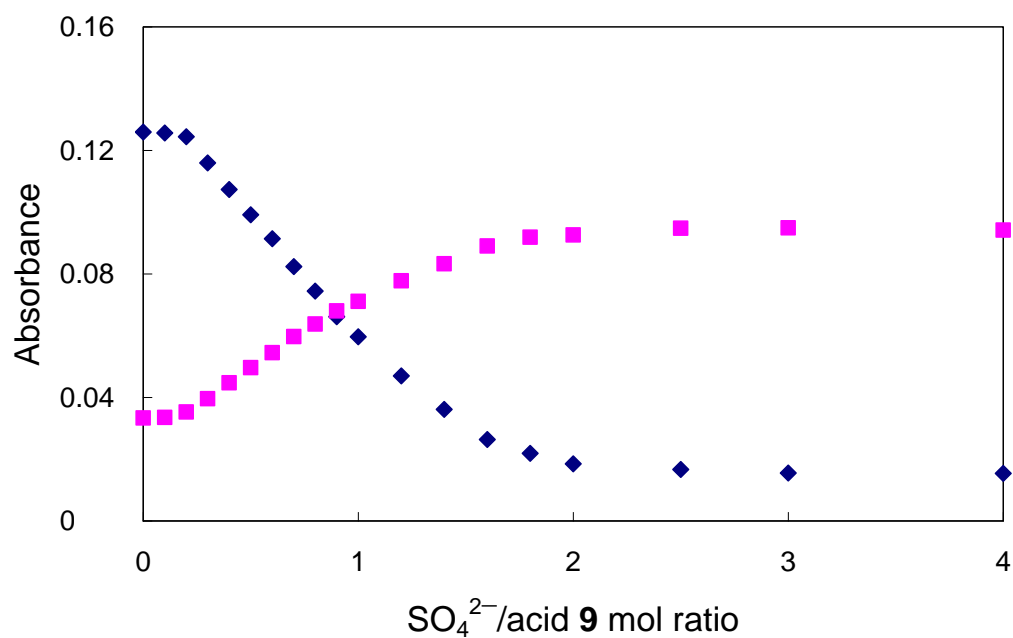


図 2-34. 275 nm (■)および 309 nm (◆)でモニターしたカルボン酸 **9** ( $4.46 \times 10^{-6}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による UV スペクトル滴定曲線. 温度: 10 °C.

## 2-6-2 4'-オクチロオキシ-4-ビフェニルカルボン酸 (15)と $\text{SO}_4^{2-}$ の 2:1 ヘテロ会合体から 1:1 ヘテロ会合体への切り替えシステム

2-6-1 で述べたように、カルボン酸 **9** と  $\text{SO}_4^{2-}$  の 2:1 会合体は異常に安定で、70 °C 程度の温度では平衡をずらすことがほとんどできなかった。そこで、液晶性を示す芳香族カルボン酸である 4'-オクチロオキシ-4-ビフェニルカルボン酸 (**15**)を用いた S 字応答と線形応答の切り替えシステムを考えた (図 2-35)。つまり、このカルボン酸 **15** は長いアルキル鎖をもつため高極性溶媒に難溶であるが、アセトニトリルにはかろうじて溶ける。そこにカルボン酸と 2:1 ヘテロ会合体を形成する  $\text{SO}_4^{2-}$ を加えると、カルボン酸 **15** と  $\text{SO}_4^{2-}$ は 2:1 錯形成する。このとき、カルボキシル基は  $\text{SO}_4^{2-}$ と水素結合を形成し、疎水性であるアルキル鎖をアセトニトリルに晒す。この、カルボン酸 **15** と  $\text{SO}_4^{2-}$ の 2:1 ヘテロ会合体は見かけ上 1 つの疎水性物質のようになり、アセトニトリル中では準安定状態である。この系に外部因子として熱を加えると、この 2:1 会合体はより安定な系である、カルボン酸 **15** と  $\text{SO}_4^{2-}$ の 1:1 ヘテロ会合体と、カルボン酸 **15** 単体に解離する。このとき両者は再び溶媒和され安定化すると考えられる。これはとりもなおさず 2:1 ヘテロ会合体から 1:1 ヘテロ会合体への熱による変換となる。そこで実際にカルボン酸 **15** の  $\text{SO}_4^{2-}$ による UV スペクトル滴定を 26 °C, 10 °C, 70 °C の温度で行なった。

Figure 1 illustrates the synthesis of 1:1 heteroaggregates. The process begins with a long-chain alkyl carboxylic acid (15), which consists of a low polarity region (blue zigzag line) and a polar region (grey hook). The carboxylic acid group is labeled as the polar region. The alkyl chain is labeled as the low polarity region. The reaction involves the addition of an anion (A<sup>-</sup>), represented by a red circle with 'A' and a minus sign, to the carboxylic acid. The reaction is reversible, forming a 2:1 heteroaggregate (S-shaped) in the presence of a solvent. Upon heating, the 2:1 aggregate dissociates into a 1:1 heteroaggregate (linear) and the carboxylic acid 15.

### 2-6-3 カルボン酸 15 の $\text{SO}_4^{2-}$ による UV スペクトル滴定

46

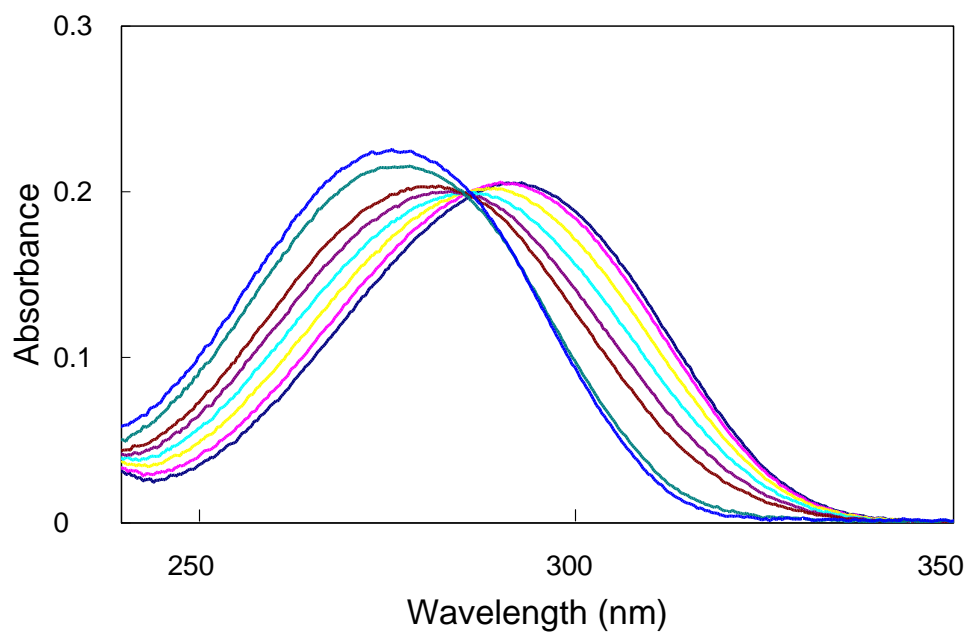


図 2-36. カルボン酸 **15** ( $8.0 \times 10^{-6}$  mol/L,  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN} = 1.3:100$  (v/v))の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による UV スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$ /カルボン酸 **15** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), ならびに 10 (—). 温度: 26 °C.

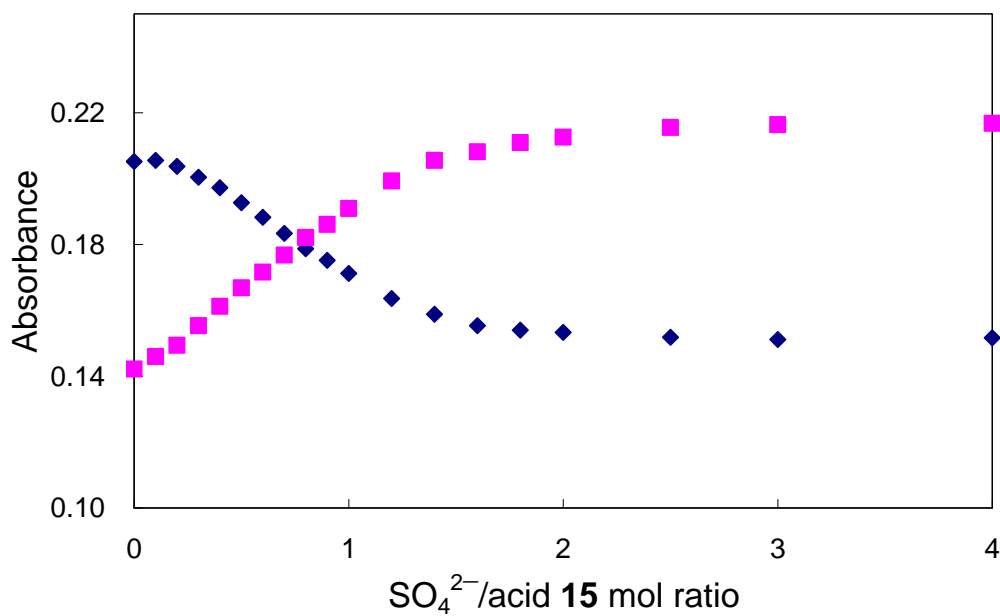


図 2-37. 273 nm (■)および 293 nm (◆)カルボン酸 **15** ( $8.0 \times 10^{-6}$  mol/L,  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN} = 1.3:100$  (v/v))の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による UV スペクトル滴定曲線. 温度: 26 °C.

### 2-6-3-1 10 °C でのカルボン酸 **15** の $\text{SO}_4^{2-}$ による UV スペクトル滴定

カルボン酸 **15** の  $\text{SO}_4^{2-}$  による UV スペクトル滴定を 10 °C でおこなった. カルボン酸 **15** のアセトニトリル溶液に  $\text{SO}_4^{2-}$  を加えてもアニオン/カルボン酸 **15** の濃度比 0.3 まで吸収スペクトルの変化はなかった. さらにアニオンを加えると大きく UV スペクトルは変化し, 293 nm の吸光度が減少しそれと共に 273 nm の吸光度が増加した (図 2-38). このときの 293 nm および 273 nm の吸光度を濃度比に対しプロットしたところ, 図 2-37 に比べよりはっきりとした S 字応答となった (図 2-39).

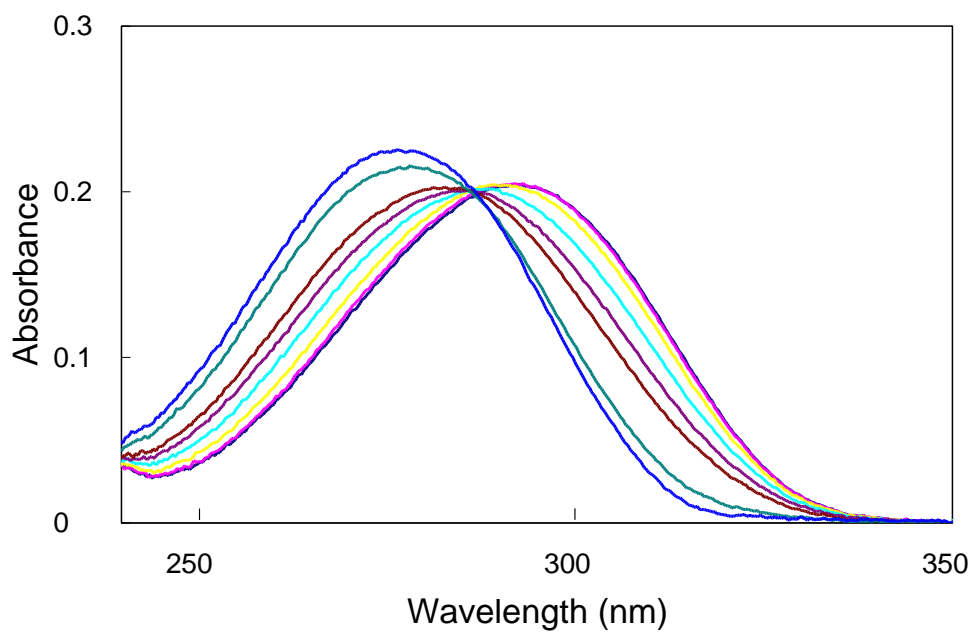


図 2-38. カルボン酸 **15** ( $8.0 \times 10^{-6}$  mol/L,  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN} = 1.3:100$  (v/v))の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による UV スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  とカルボン酸 **15** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 温度: 10 °C.

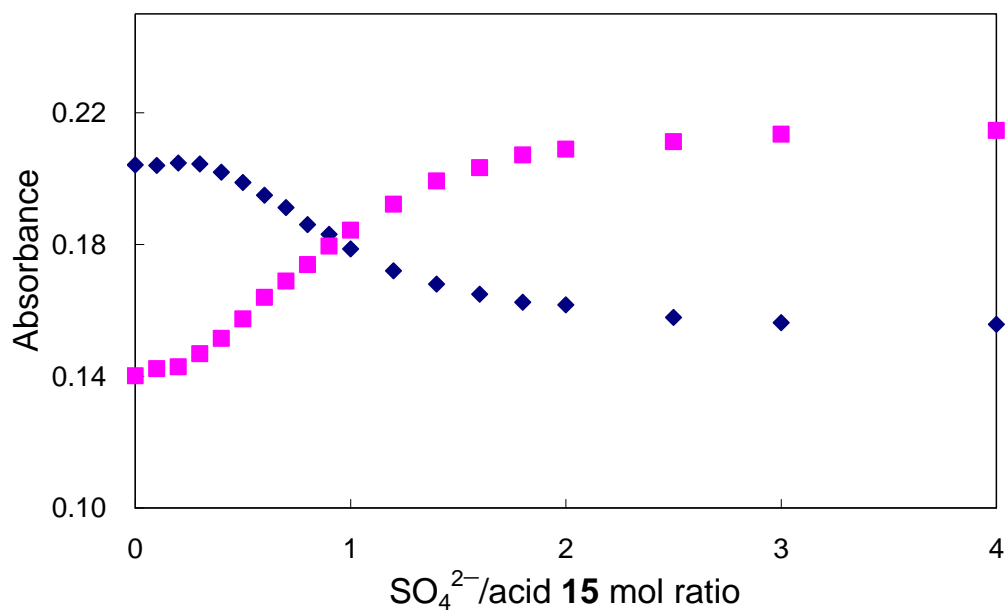


図 2-39. 273nm (■)および 293 nm (◆)をモニターしたカルボン酸 **15** ( $8.0 \times 10^{-6}$  mol/L,  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN} = 1.3:100$  (v/v))の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による UV スペクトル滴定曲線. 温度: 10 °C.

### 2-6-3-2 70 °C でのカルボン酸 **15** の $\text{SO}_4^{2-}$ による UV スペクトル滴定

カルボン酸 **15** のアセトニトリル溶液の  $\text{SO}_4^{2-}$  による UV スペクトル滴定を 70 °C でおこなった。カルボン酸 **15** のアセトニトリル溶液に  $\text{SO}_4^{2-}$  を加えると吸収スペクトルは大きく変化し、293 nm の吸光度が減少すると共に 273 nm の吸光度が増加した (図 2-40)。このときの 293 nm および 273 nm の吸光度をアニオン/カルボン酸 **15** の濃度比に対しプロットしたところ、吸収スペクトルはアニオンを加えた直後から変化し (図 2-41)、26 °C (図 2-37) や 10 °C (図 2-39) に比較し、かなりゆるやかでほとんど直線のような応答曲線に変化した。

### 2-6-4 スペクトル滴定の温度変化による応答変化

カルボン酸 **15** の  $\text{SO}_4^{2-}$  による、10 °C、26 °C、70 °C の各温度でのスペクトル滴定の結果、10 °C および 26 °C の場合、滴定応答は S 字応答を示した。一方、70 °C の場合では予想した通り、10 °C や 26 °C とは異なり、その滴定曲線は緩やかになり線形応答に近づいた。これらの 10 °C、70 °C での滴定曲線の  $K_1$ 、 $K_2$  をそれぞれカーブフィッティングにより算出した。その結果、10 °C では、 $\log K_1 > 7$ 、 $\log K_2 = 7$  と非常に大きい値であるが、70 °C では、 $\log K_1 = 6.5$ 、 $\log K_2 = 5.4$  と小さくなり、S 字応答からほぼ線形応答へ切り替えに成功した。

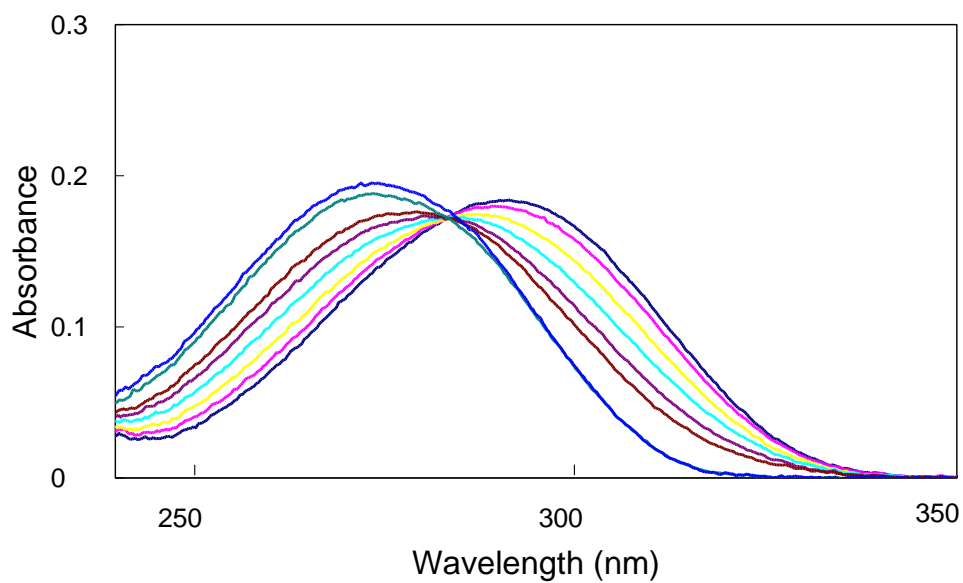


図 2-40. カルボン酸 **15** ( $8.0 \times 10^{-6}$  mol/L,  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN} = 1.3:100$  (v/v))の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による UV スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$ /カルボン酸 **15** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), ならびに 10 (—). 温度: 70 °C.

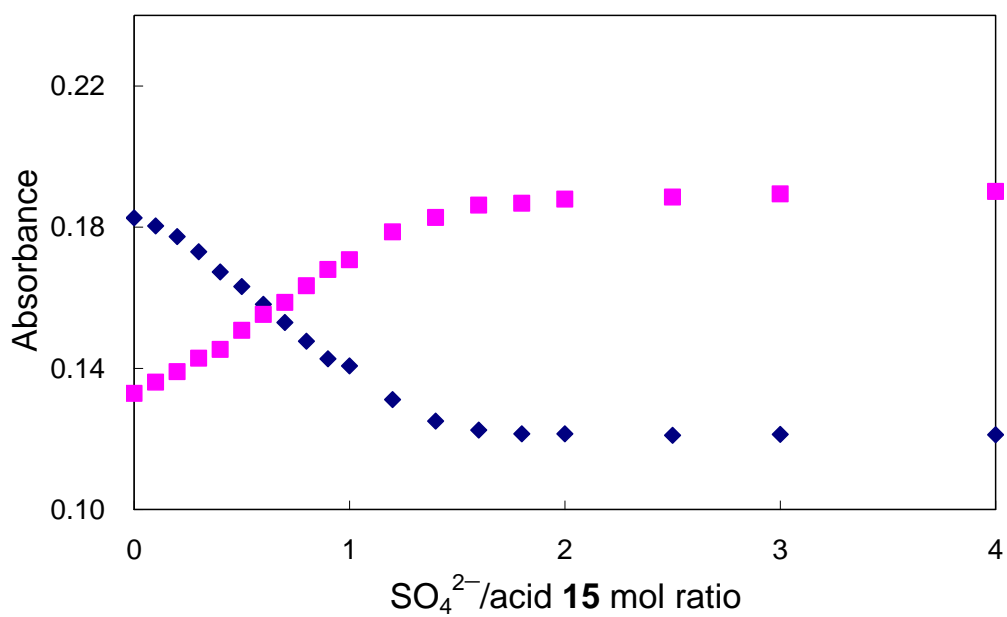


図 2-41. 273 nm (■)および 293 nm (◆)をモニターしたカルボン酸 **15** ( $8.0 \times 10^{-6}$  mol/L,  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN} = 1.3:100$  (v/v))の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による UV スペクトル滴定曲線. 温度: 70 °C.



## 2-7 小括

アセトニトリル中でのカルボキシル基, ボロン基, スルホンアミド基と  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  が 2:1・1:1 逐次ヘテロ会合することを UV, 蛍光, ESI-MS を用いて明らかにした. すなわちカルボン酸の各種アニオンによる UV スペクトル滴定における滴定曲線の形は線形あるいは S 字を示した. この変化はカルボン酸とアニオンの 2:1・1:1 逐次ヘテロ会合現象する際, カルボン酸の共役塩基とアニオンとの塩基性の差, アニオンの電荷の数, アニオンとカルボン酸の水素結合の可能性の 3 つの要因で説明可能であった. さらに, カルボン酸 **11** と  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  の 2:1 ヘテロ会合体を ESI-MS で確認することに成功した.

カルボン酸に限らずボロン酸, スルホンアミドの芳香族誘導体においても  $\text{SO}_4^{2-}$  と 2:1・1:1 逐次ヘテロ会合現象がおこることを明らかにした.

さらに, カルボン酸 **9** と  $\text{SO}_4^{2-}$  の 2:1 ヘテロ会合体は非常に安定であった. 実際に, スペクトル滴定曲線をカーブフィッティングし算出した会合定数の数値は非常に大きく, 10~70 °C で滴定を行ってもその滴定曲線の応答はほとんど変化が無かった. しかし, 長いアルキル基を有するカルボン酸誘導体である液晶化合物を高極性のアセトニトリルと組み合わせることにより, スペクトル滴定曲線形が温度依存することを明らかにした.

## 2-8 実験

### 2-8-1 UV スペクトル滴定

UV スペクトル測定には、JASCO 製 V-560, Perkin Elmer 製 Lambda 19 及び、SHIMADZU 製 UV-2450 分光器を使用し、実験でのプローブ化合物の濃度は、蛍光スペクトルと UV スペクトルとが重なる波長領域が Abs で 0.05 以下になる濃度に設定した。スペクトル滴定で用いるテトラブチルアンモニウム塩 (TBA 塩)の濃度は、設定したプローブ化合物の濃度溶液 3mL に対し、TBA 塩溶液を 0.5mL 加えると、塩と化合物の濃度比が 10 になるよう算出し決定した。用いたアセトニトリル溶液の濃度は、4-ジメチル安息香酸は  $4.46 \times 10^{-6}$  mol/L, 1-ピレンカルボン酸は  $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L, 2-キノリンカルボン酸は  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L, 4'-オクチロオキシ-4-ビフェニルカルボン酸は  $8.0 \times 10^{-6}$  mol/L であった。また、各 TBA 塩は 24 時間真空乾燥した後に使用した。

### 2-8-2 蛍光スペクトル滴定

蛍光スペクトル測定には、JOBIN YVON 製 Fluorolog-3 を使用し、UV スペクトル滴定に用いた試料をそのまま蛍光スペクトル滴定に用いた。各化合物の励起波長は、1-ピレンカルボン酸の場合 450 nm, 1-ピレンボロン酸の場合 341 nm, 5-(ジメチルアミノ)-1-ピレンスルホンアミドの場合 345 nm であった。また、用いたアセトニトリル溶液の濃度は、1-ピレンボロン酸は  $4.0 \times 10^{-6}$  mol/L, 5-(ジメチルアミノ)-1-ピレンスルホンアミドは  $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L であった。

### 2-8-3 10 °C, 70 °C での UV スペクトル滴定

UV スペクトル滴定は 2-8-1 と同様の方法で行った。なお、4'-オクチロオキシ-4-ビフェニルカルボン酸の UV スペクトル滴定に用いた溶媒は、市販アセトニトリルを水素化カルシウム上で還流ののち蒸留し、100 mL に対し 1.3 mL の割分で逆浸透膜水を添加したものを

いた.

低温領域である 10 °C 条件下では, セル表面の湿気による曇りを防ぐために, 塩化カルシウム管を通した乾燥空気を測定室に導入しながら測定を行った.

#### 2-8-4 カルボン酸 **9**/(TBA)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合溶液およびカルボン酸 **11**/(TBA)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 混合液の ESI-MS による質量分析

4-(ジメチルアミノ)安息香酸と(TBA)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の混合溶液の場合,  $5.0 \times 10^{-3}$  mol/L のカルボン酸 **9** アセトニトリル溶液 10mL に対し,  $1.0 \times 10^{-1}$  mol/L の(TBA)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> アセトニトリル溶液を 0.1mL 加え, 混合後のアニオン/カルボン酸の濃度比が 0.2 となるよう混合した混合溶液を用いた. また, 1-ピレンカルボン酸と(TBA)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> の混合溶液の場合,  $6.0 \times 10^{-4}$  mol/L のカルボン酸 **11** アセトニトリル溶液 10mL に対し,  $1.2 \times 10^{-1}$  mol/L の (TBA)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> アセトニトリル溶液を 0.01mL 加え, 混合後のアニオン/カルボン酸の濃度比が 0.2 となるよう混合した混合溶液を用いた. 測定には JEOL 製 700 質量分析計を用いた.

## 参考文献

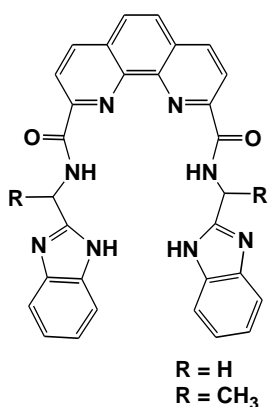
- 1) a) I. M. Kolthoff, M.K.Chantooni, Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4621. b) N. Caraballo-Martínez, M. R. C. Heras, M. M. Blázquez, J. O. Barcina, A. G. Martínez, M. R. T. Salvador, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2943. c) J. O. Barcina, M. R. C. Heras, M. Mba, R. G. Aspe, N. Herrero-García, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7148. d) V. Fourmond, P.-A. Jacques, M. Fontecave, V. Artero, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10338. e) M. Hojo, H. Hasegawa, Z. Chen, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 2215. f) M. Hojo, Z. Chen, *Anal. Sci.* **1999**, *15*, 303. g) M. Hojo, *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 1539.
- 2) I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni Jr., S. Bhowmik, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5430.
- 3) a) I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2195. b) S. P. Porras, M. Jussila, *Electrophoresis* **2007**, *28*, 3590. c) K. I. Man'ko, V. V. Zaitsev, V. I. Mel'nichenko, O. P. Bovkunenko, T. G. Tyurina, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *83*, 1125. d) S. A. Shapovalov, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *84*, 1913.
- 4) a) L. Barcza, M. T. Pope, *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 168. b) L. Barcza, M. T. Pope, *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 92.
- 5) a) T. Okada, *Chem. Commun.* **1996**, *68*, 1779. b) T. Okada, *J. Chromatogr. A* **1997**, *771*, 275.
- 6) J. A. Dean, *Lang's Handbook of Chemistry*, 13th ed., McGraw-Hill, New York, **1985**.
- 7) *Determination of organic structures by physical methods*, ed. by E. A. Braude, F. C. Nachod, Academic Press, New York, **1955**.
- 8) X.-H. Hou, K. Kobiro, *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 116.
- 9) a) M. M. M. Raposo, B. García-Acosta, T. Ábalos, P. Calero, R. Martínez-Máñez, J. V. Ros-Lis, J. Soto, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2922. b) V. Amendola, D. Esteban-Gómez, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 343.
- 10) T. Koike, T. Watanabe, S. Aoki, E. Kimura, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12696.
- 11) K. A. Connors, *Binding constants. The measurement of molecular complex stability*, Wiley-Interscience, New York, **1987**, 141-187.

### 3 章 蛍光発光を用いたアニオン認識の可視化

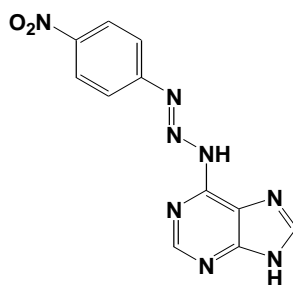
#### 3-1 緒言

第 1 章で述べたようにイオンを分析する手法として、イオンクロマトグラフ法<sup>1)</sup>、イオン選択電極法<sup>2)</sup>、呈色法<sup>3)</sup>などが用いられている。その中でもイオンを識別する簡便な方法として、目に見える色や蛍光色の変化で識別する呈色法 (発色法)があり、この代表的なものとして pH 指示薬や酸化還元指示薬などが上げられる。最大の利点は肉眼でイオンの存在を簡便に確認することができる点にある。そのため、河川などの環境中のイオンの測定や、毒物の簡易検査、中和滴定の指示薬など幅広い分野で用いられている。

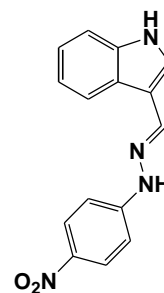
また、アニオン認識の分野においても蛍光変化や色の変化としてアニオンを認識する様々なアニオンレセプターが報告されている<sup>4)</sup>。例えば、Shao らはベンゾイミダゾールをベースに化合物 **16** を設計・合成している。この化合物 **16** は  $\text{AcO}^-$  や  $\text{F}^-$  と相互作用すると蛍光発光強度が減少し、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  と相互作用すると蛍光発光強度が増加することを報告している<sup>5)</sup>。Upadhyay らはアデニン部位をアニオン認識部位とする化合物 **17** を合成し、 $\text{BF}_4^-$  を選択的に認識することを報告している<sup>6)</sup>。また、Li らは一段階縮合で容易に合成できる化合物 **18** を設計・合成している。化合物 **18** の DMSO 溶液に  $\text{F}^-$ 、 $\text{AcO}^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  を加えると、薄い黄色から紫色に変化すると報告している<sup>7)</sup>。



16

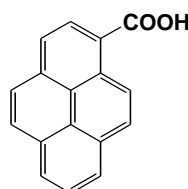


17

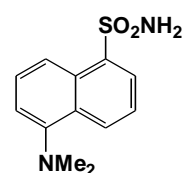


18

一方 2 章で述べたように私は、酸性官能基とアニオンのヘテロ会合による挙動を明らかにした．芳香族カルボン酸ではアニオンとの相互作用は、i) カルボン酸の共役塩基の塩基性とアニオンの塩基性の差、



11



14

ii) アニオンの電荷、iii) アニオンとカルボン酸の水素結合の可能性の三つの要因によって決まる．また、カルボン酸以外の酸性官能基であるボロン酸誘導体やスルホンアミド誘導体はその共役塩基の塩基性はアニオンの塩基性に比べ強いものとなる．そのためボロン酸誘導体やスルホンアミド誘導体のような酸性官能基とアニオンの相互作用は i) アニオンの電荷や ii) 酸性官能基との水素結合の可能性の 2 つの要因によって決まる．このように、同様のヘテロ会合現象を用いても酸性官能基によってアニオン種との相互作用が異なることが考えられる．また、酸性官能基もつ高次芳香族化合物を用いれば可視領域の蛍光発光の変化としてアニオン種の違いを肉眼で識別することが可能であると考えられる．特に、青色発光を示すカルボン酸 **11** および緑色発光を示すスルホンアミド **14** の発光強度が  $\text{HPO}_4^{2-}$  や  $\text{SO}_4^{2-}$  を加えると減少することをすでに明らかにしている．そこで、これらの酸性官能基とアニオンのヘテロ会合による発光強度減少を用いることによりアニオン種の存在を目で識別することができると考えた．さらに新たなアニオン認識の要因として金属錯体へのア

ニオンの配位の程度の違いを用いることを考えた．ここでは，広い共役系を有するテトラポルフィリン金属錯体を選択した．

### 3-2 芳香族カルボン酸によるアニオン認識の可視化

#### 3-2-1 1-ピレンカルボン酸 (11)の各種アニオンによる UV および蛍光スペクトル滴定

第2章では、単純芳香族カルボン酸であるカルボン酸 **11** がアセトニトリル中で  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  に対し 2:1・1:1 逐次ヘテロ会合を起こし、その滴定曲線が  $\text{HPO}_4^{2-}$  の場合アニオンとカルボン酸 **11** の濃度比 0.5 で明確な屈曲点を示す線形、 $\text{SO}_4^{2-}$  の場合は濃度比 1 で明確な屈曲点を示す線形、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  の場合は S 字になることを明らかにしている。さらに、第2章 2-3-1 ではカルボン酸 **11** と  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  との相互作用について言及したが、本章ではカルボン酸 **11** とその他のアニオンとの相互作用を調べるため、カルボン酸 **11** の  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  による UV および蛍光スペクトル滴定を行なった。



### 3-2-1-2 カルボン酸 **11** の $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ による UV および蛍光スペクトル滴定

中程度の塩基性 ( $\text{p}K_{\text{b}} = 11.9$ )<sup>10)</sup> で 2 価のアニオンである  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  によるカルボン酸 **11** の UV および蛍光スペクトル滴定を行なった. カルボン酸 **11** のアセトニトリル溶液 ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L) の吸収スペクトルは 350 nm に最大の吸収極大を示した. これに  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  を加えると大きく吸収スペクトルが変化し, 348 nm の吸光度が増加した (図 3-1). このときの 348 nm の吸光度をアニオン/カルボン酸 **11** の濃度比に対しプロットしたところ, 吸光度変化は緩やかな変化となり明確な屈曲点は示さなかった (図 3-2).

一方, カルボン酸 **11** のアセトニトリル溶液を 350 nm の紫外光で励起すると, 390 nm および 410 nm に発光極大をもつ蛍光スペクトルを示した. これに  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  を加えると蛍光スペクトルが大きく変化し, 390 nm の発光強度は減少した (図 3-3). このときの 390 nm の発光強度を基準にした発光強度比 ( $I/I_0$ ) をアニオン/カルボン酸 **11** の濃度比に対しプロットしたところ, アニオンを加えた直後から強度比は減少し, 蛍光は濃度比 2 あたりでほぼ完全に消光した (図 3-4).

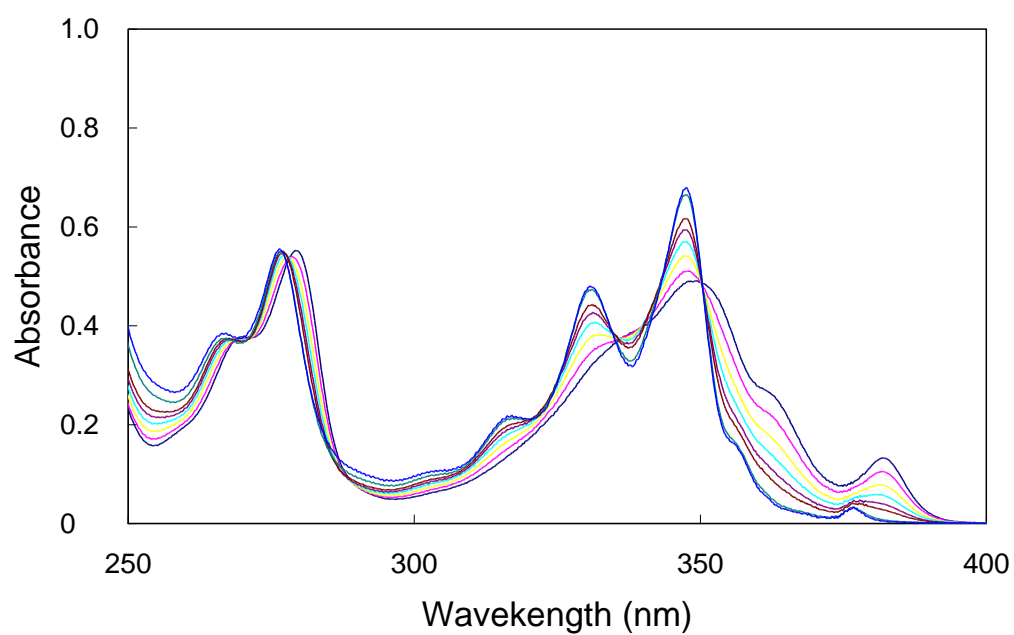


図 3-1. カルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  による UV スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ /カルボン酸 **11** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

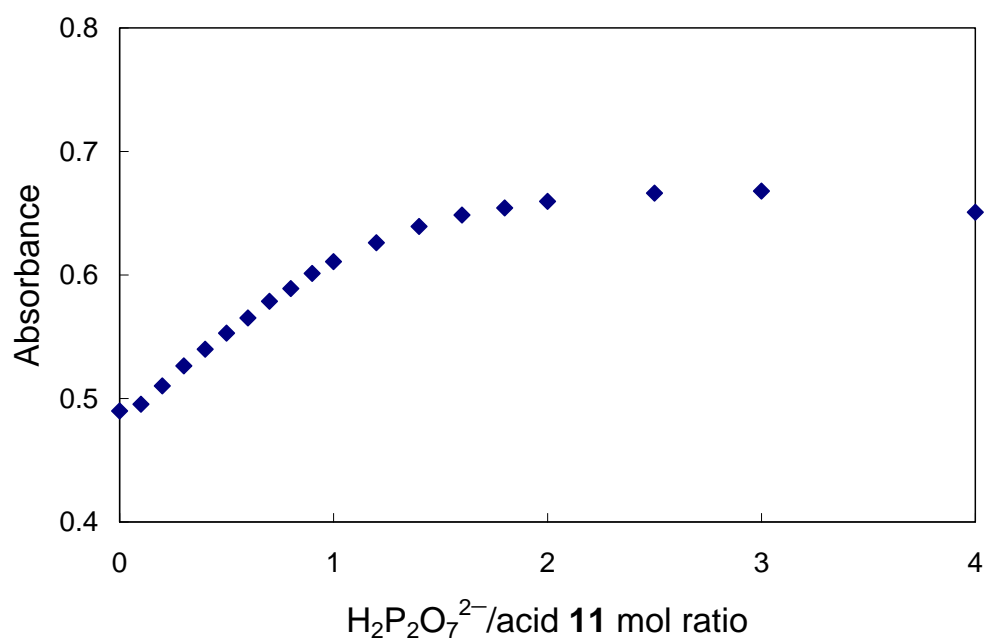


図 3-2. 348 nm でモニターしたカルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  による UV スペクトル滴定曲線

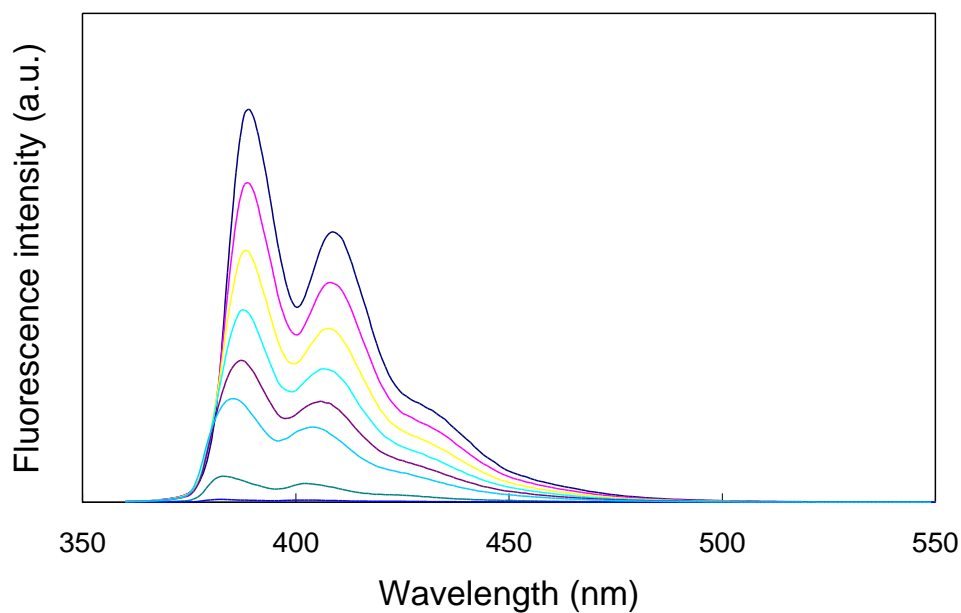


図 3-3. カルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ /カルボン酸 **11** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 350 nm.

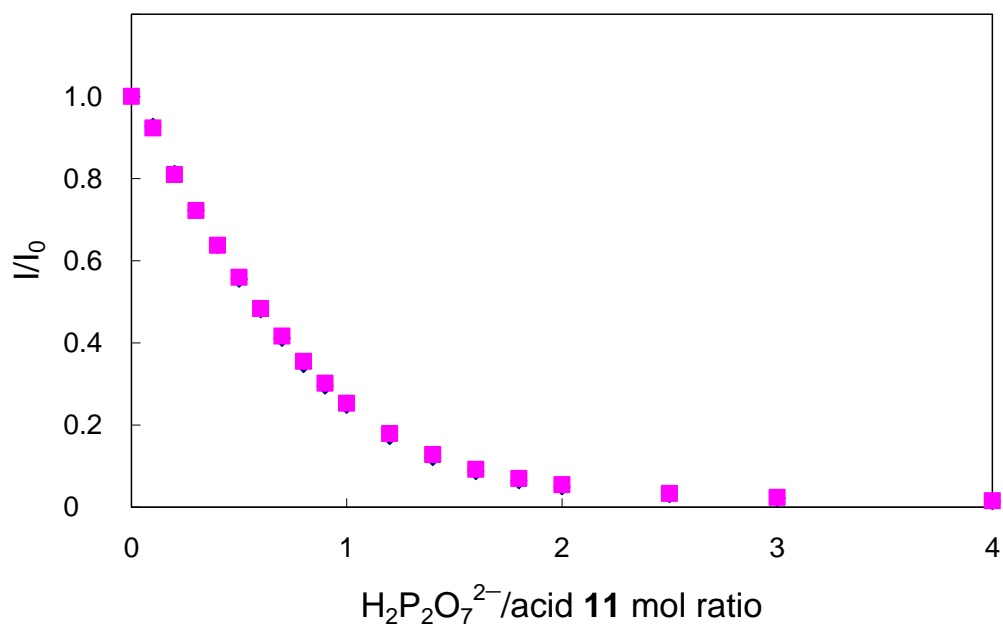


図 3-4. 390 nm (◆)および 410 nm (■)でモニターしたカルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  による蛍光スペクトル滴定曲線. 励起波長: 350 nm. 2つの曲線はほぼ重なっている.

### 3-2-1-3 カルボン酸 11 の各種アニオンによる UV および蛍光スペクトル滴定

塩基性の弱い ( $pK_b > 13$ )<sup>10)</sup>  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  による UV および蛍光スペクトル滴定を行なったが, UV および蛍光スペクトルにほとんど変化はなかった (図 3-5~3-32).

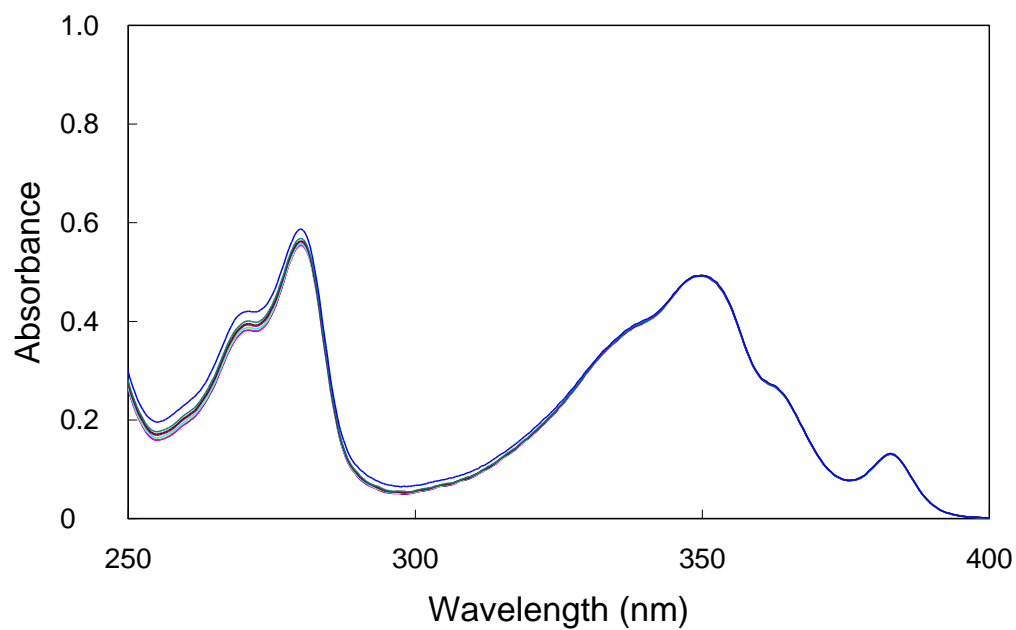


図 3-5. カルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の (TBA)Cl による UV スペクトル滴定. (TBA)Cl/カルボン酸 **11** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

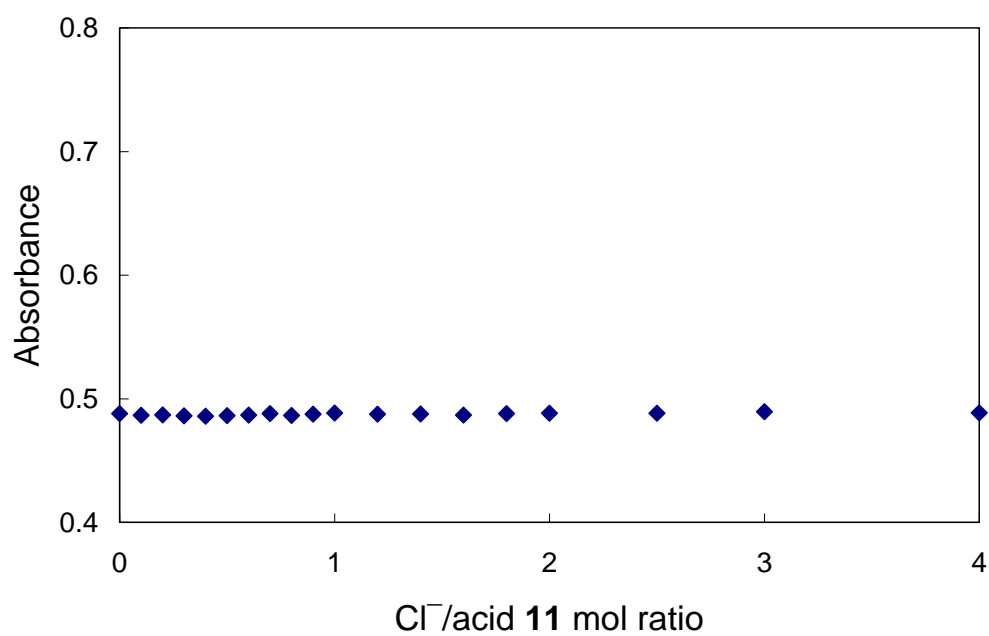


図 3-6. 348 nm でモニターしたカルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の (TBA)Cl による UV スペクトル滴定曲線.

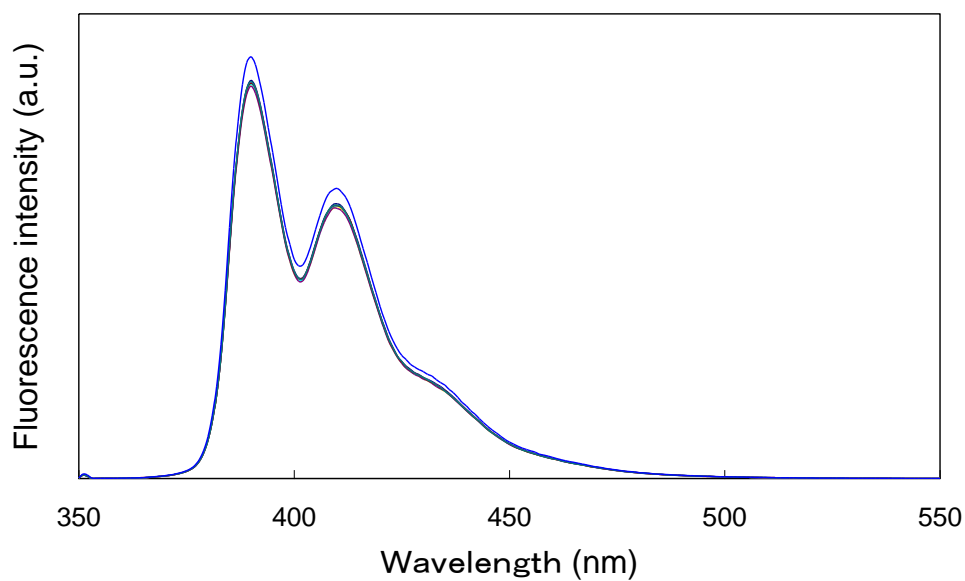


図 3-7. カルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の (TBA)Cl による蛍光スペクトル滴定. (TBA)Cl/カルボン酸 **11** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 350 nm.

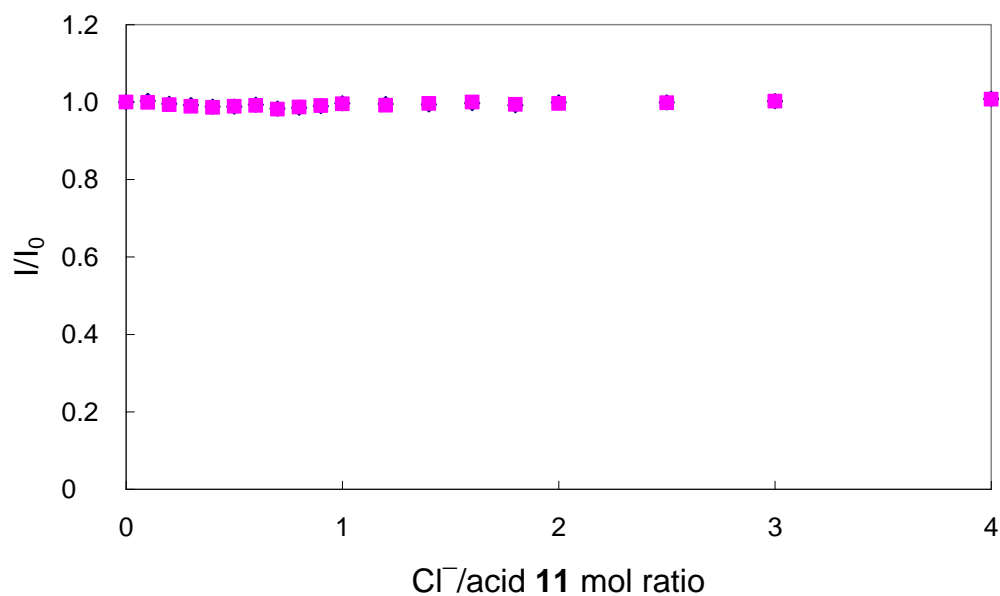


図 3-8. 390 nm (◆)および 410 nm (■)でモニターしたカルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の (TBA)Cl による蛍光スペクトル滴定曲線. 励起波長: 350 nm. 2つのプロットはほぼ重なっている.

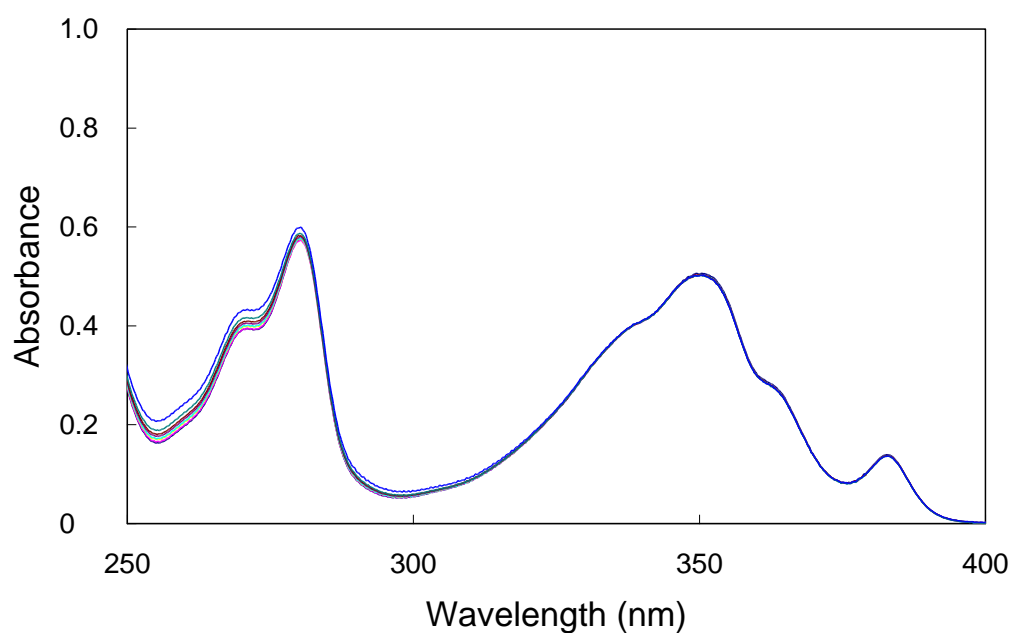


図 3-9. カルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{HSO}_4$ による UV スペクトル滴定.  $(\text{TBA})\text{HSO}_4$ /カルボン酸 **11** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

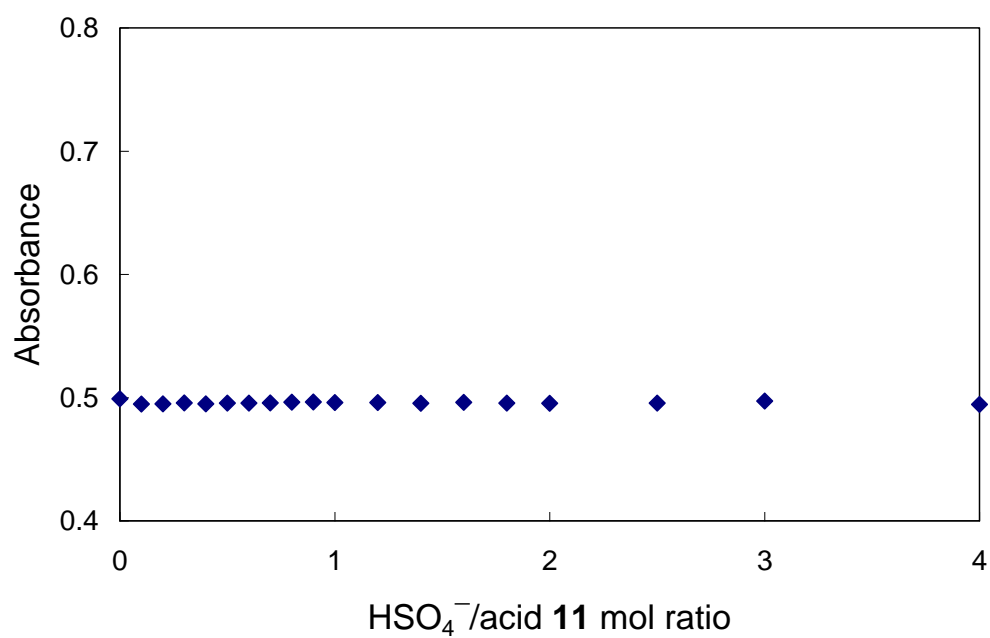


図 3-10. 348 nm でモニターしたカルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})\text{HSO}_4$ による UV スペクトル滴定曲線.

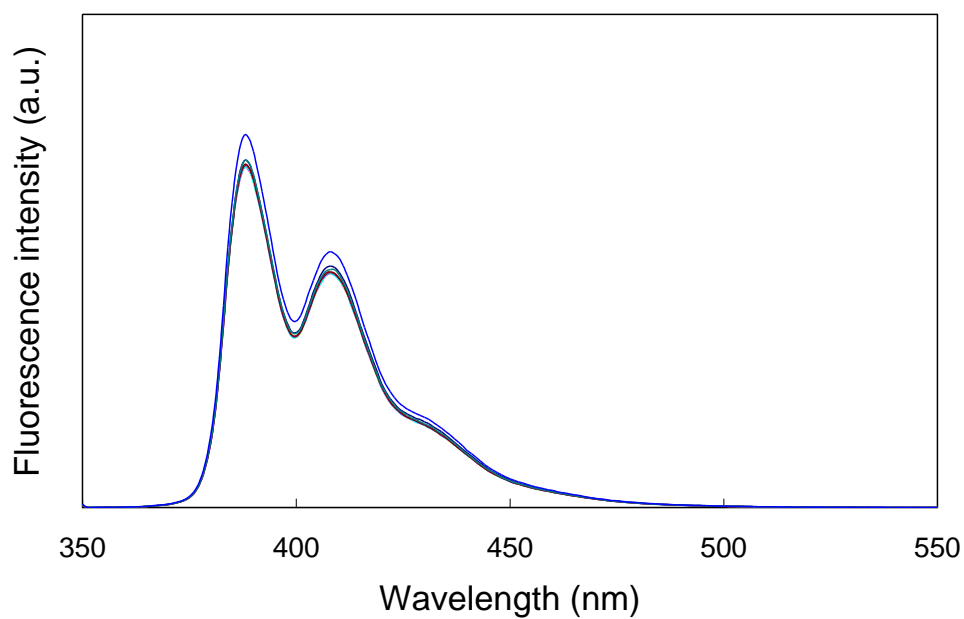


図 3-11. カルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の (TBA) $\text{HSO}_4$ による  
 蛍光スペクトル滴定. (TBA) $\text{HSO}_4$ /カルボン酸 **11** の濃度比, 0 (—), 0.2  
 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10  
 (—). 励起波長: 350 nm.

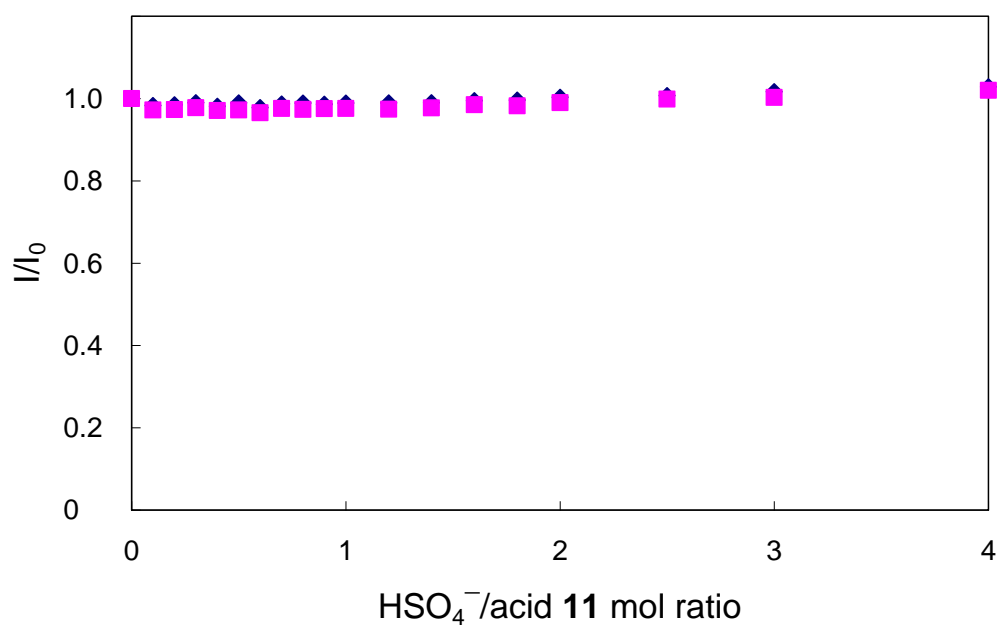


図 3-12. 390 nm (◆)および 410 nm (■)でモニターしたカルボン酸 **11**  
 ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の (TBA) $\text{HSO}_4$ による蛍光スペクトル滴定曲線.  
 励起波長: 350 nm. 2つのプロットはほぼ重なっている.



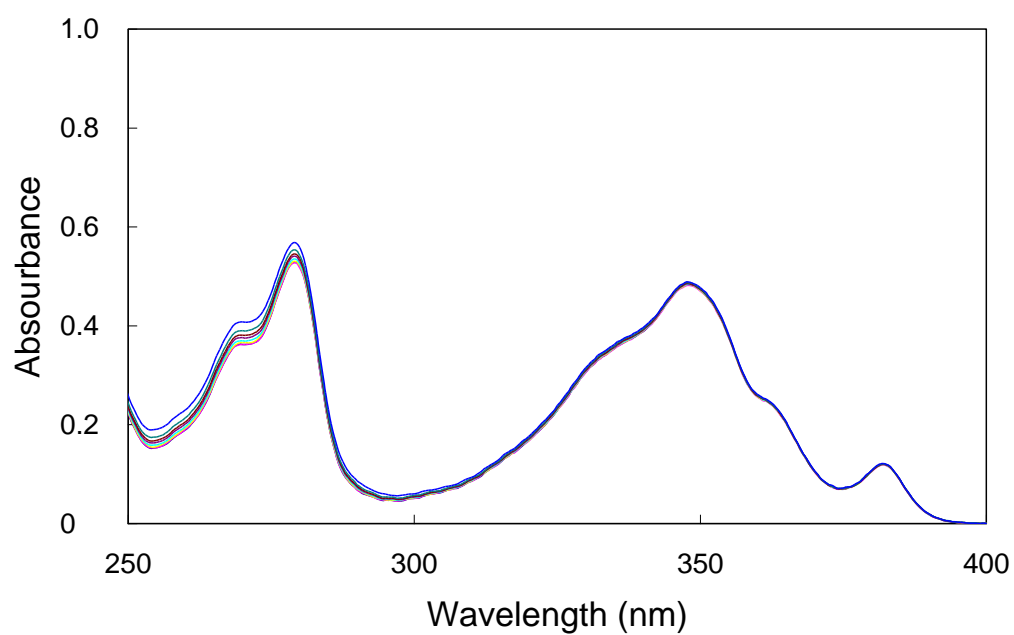


図 3-13. カルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{ClO}_4$  による UV スペクトル滴定.  $(\text{TBA})\text{ClO}_4$ /カルボン酸 **11** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

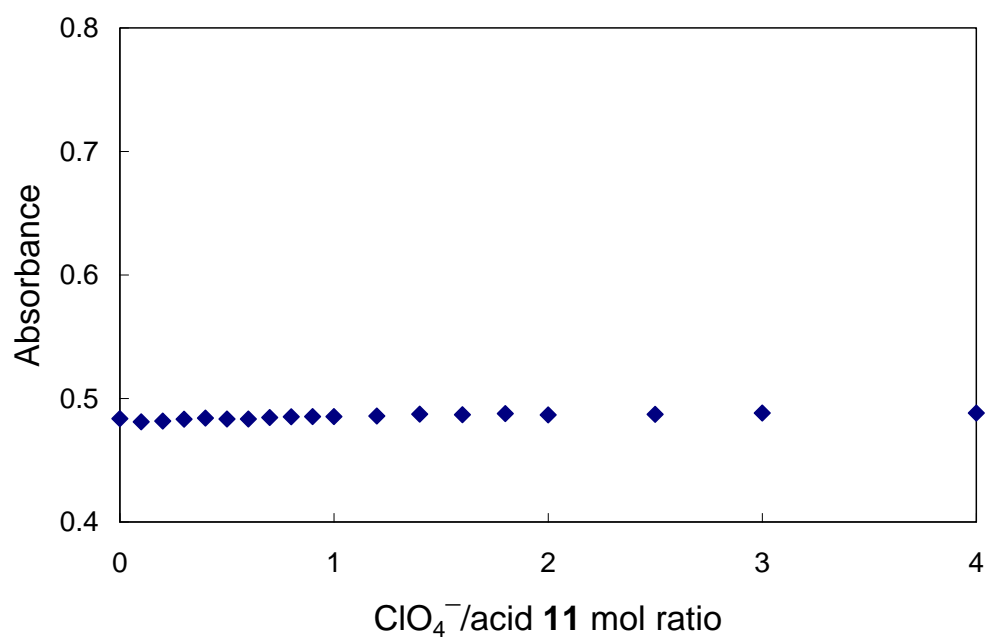


図 3-14. 348 nm でモニターしたカルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})\text{ClO}_4$  による UV スペクトル滴定曲線.

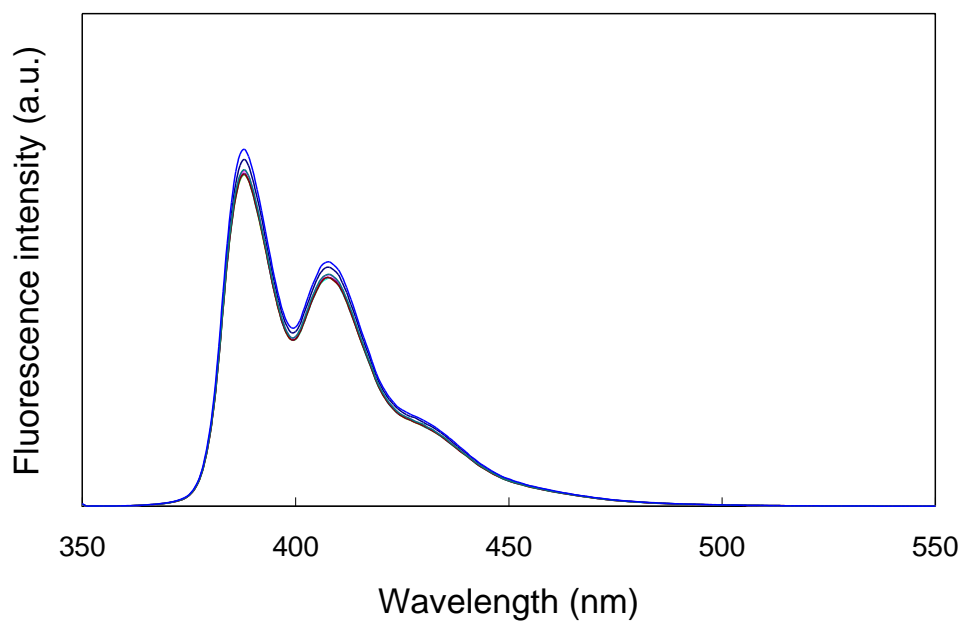


図 3-15. カルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{ClO}_4$ による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})\text{ClO}_4$ /カルボン酸 **11** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 350 nm.

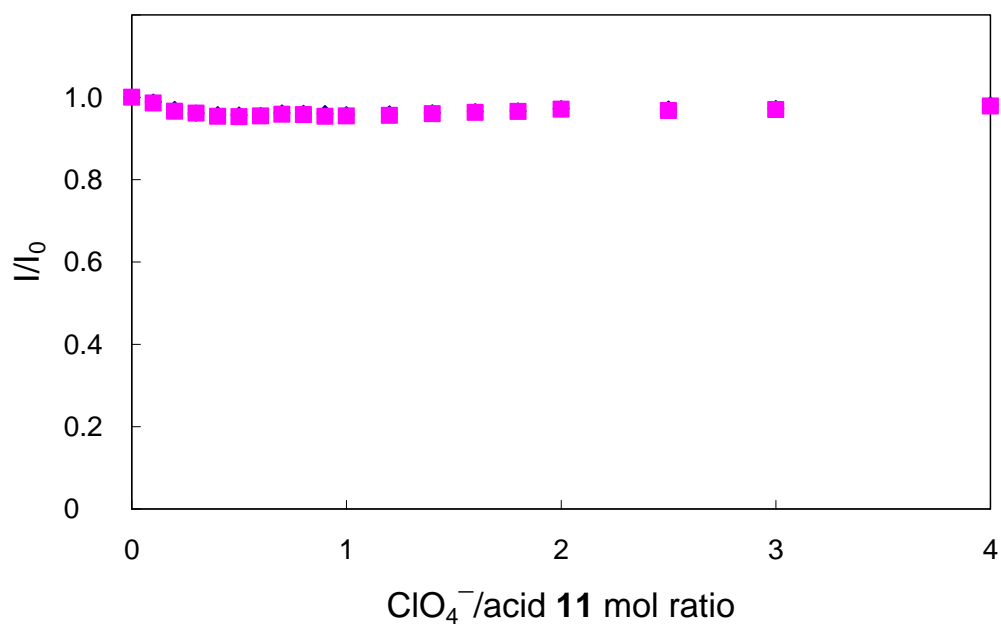


図 3-16. 390 nm (◆)および 410 nm (■)でモニターしたカルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{ClO}_4$ による蛍光スペクトル滴定曲線. 励起波長: 350 nm. 2つのプロットはほぼ重なっている.

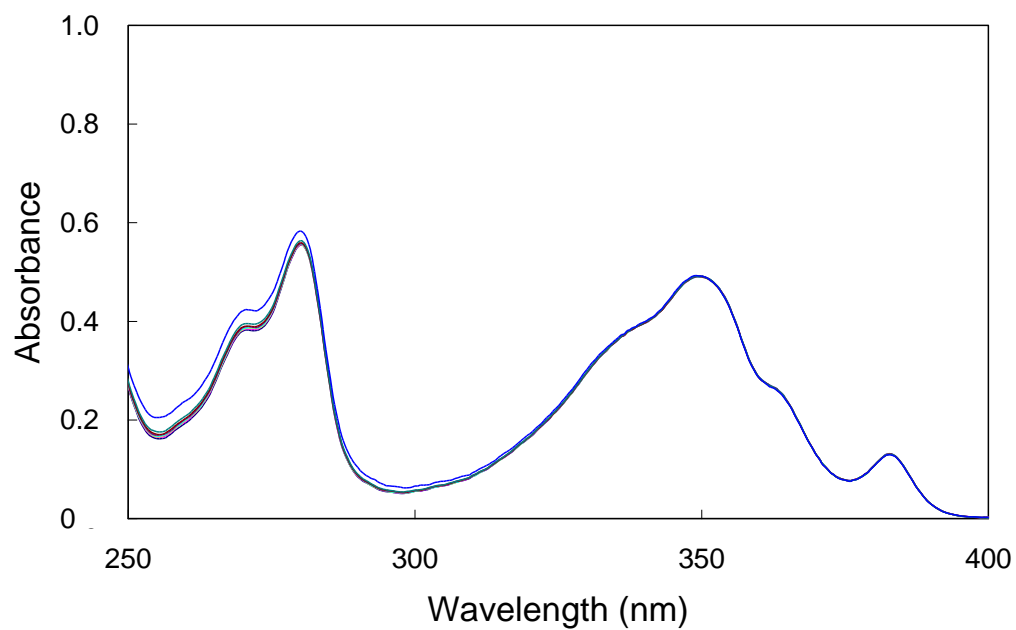


図 3-17. カルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の (TBA)Br による UV スペクトル滴定. (TBA)Br/カルボン酸 **11** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

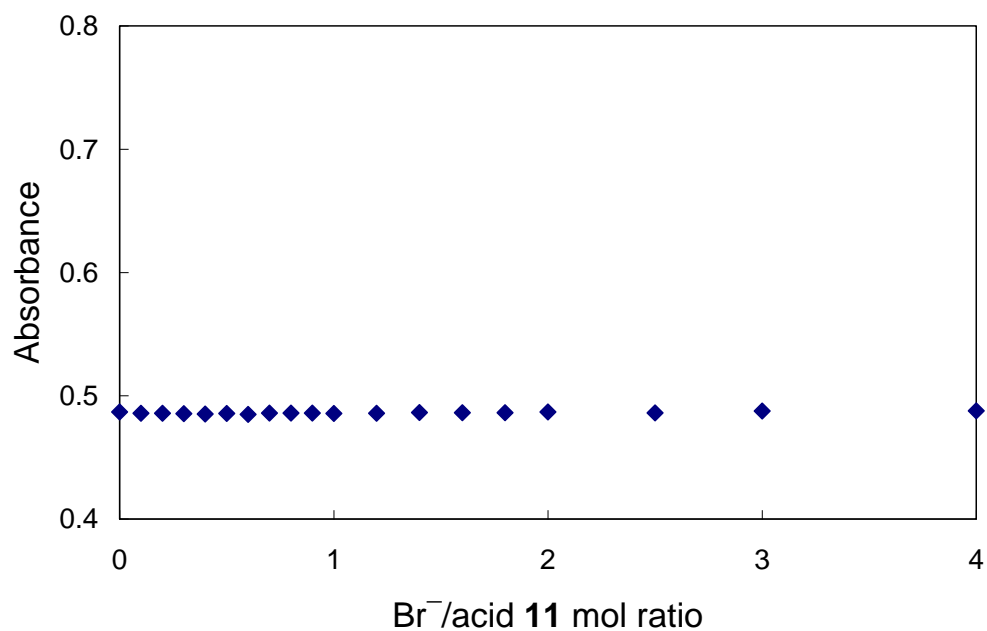


図 3-18. 348 nm でモニターしたカルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の (TBA)Br による UV スペクトル滴定曲線.

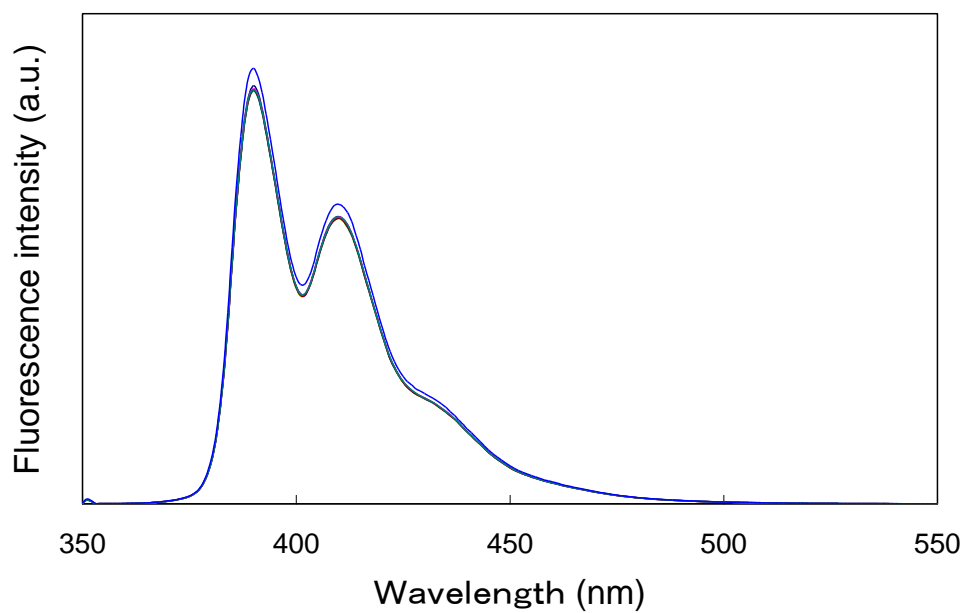


図 3-19. カルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の (TBA)Br による蛍光スペクトル滴定. (TBA)Br/カルボン酸 **11** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 350 nm.

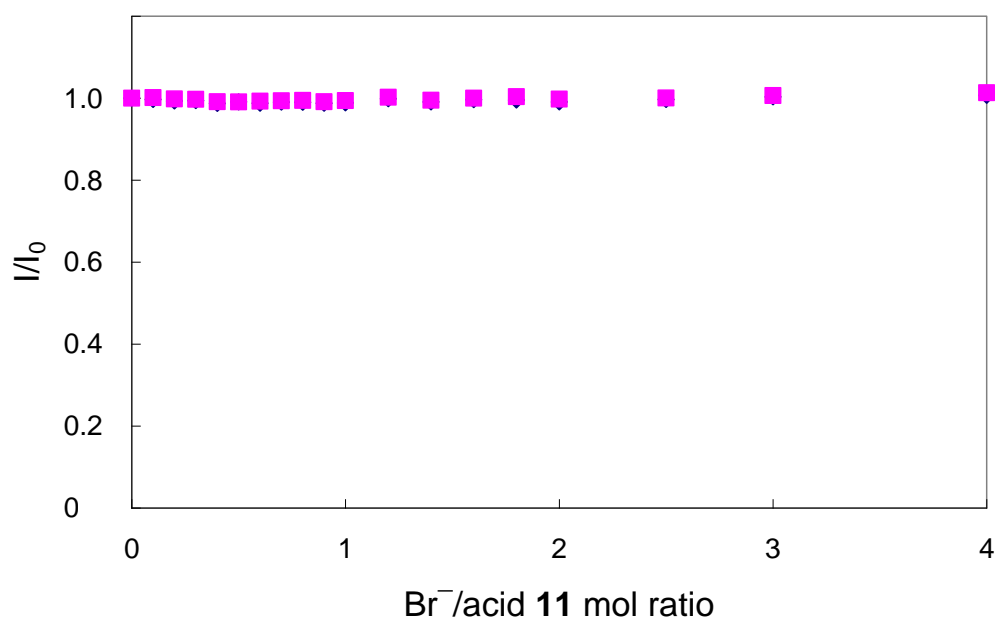


図 3-20. 390 nm (◆)および 410 nm (■)でモニターしたカルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の (TBA)Br による蛍光スペクトル滴定曲線. 励起波長: 350 nm. 2つのプロットはほぼ重なっている.

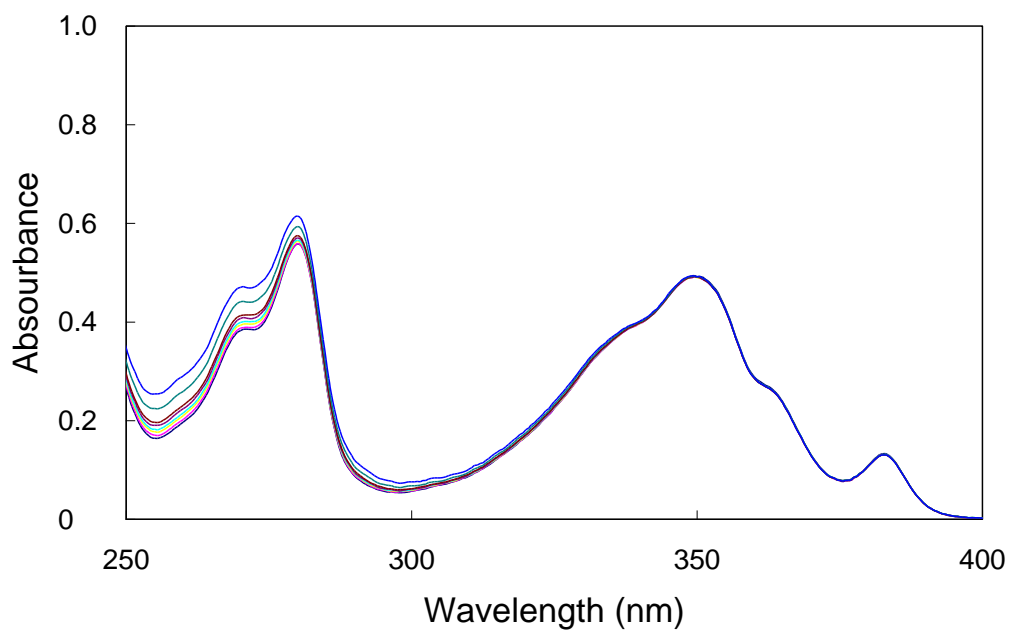


図 3-21. カルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{PF}_6$  による UV スペクトル滴定.  $(\text{TBA})\text{PF}_6$ /カルボン酸 **11** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

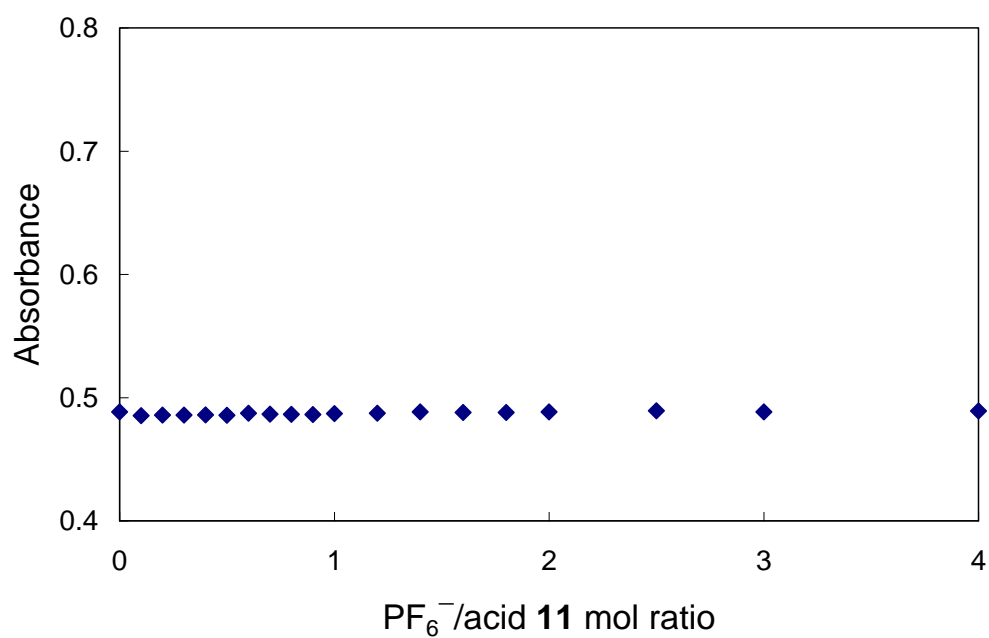


図 3-22. 348 nm でモニターしたカルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})\text{PF}_6$  による UV スペクトル滴定曲線.

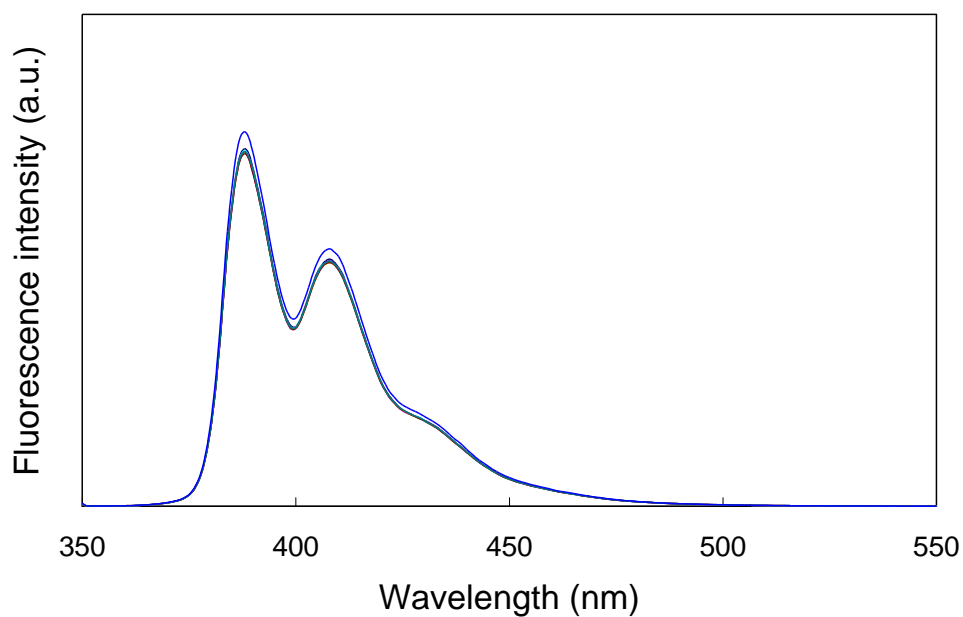


図 3-23. カルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{PF}_6$  による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})\text{PF}_6$ /カルボン酸 **11** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 350 nm.

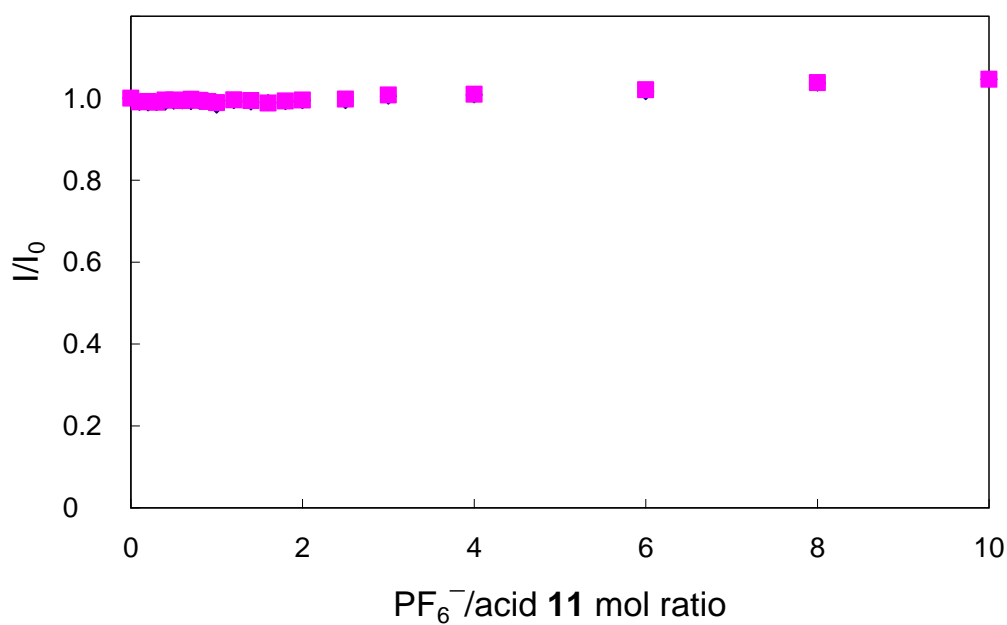


図 3-24. 390 nm (◆)および 410 nm (■)でモニターしたカルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{PF}_6$  による蛍光スペクトル滴定曲線. 励起波長: 350 nm. 2つのプロットはほぼ重なっている.

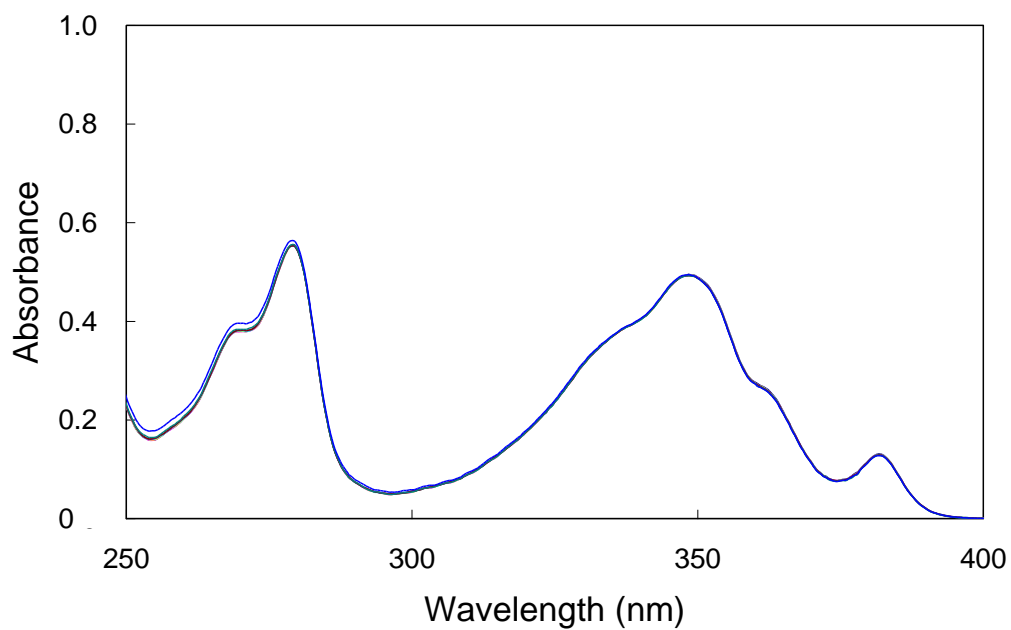


図 3-25. カルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{NO}_3$  による UV スペクトル滴定.  $(\text{TBA})\text{NO}_3$ /カルボン酸 **11** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

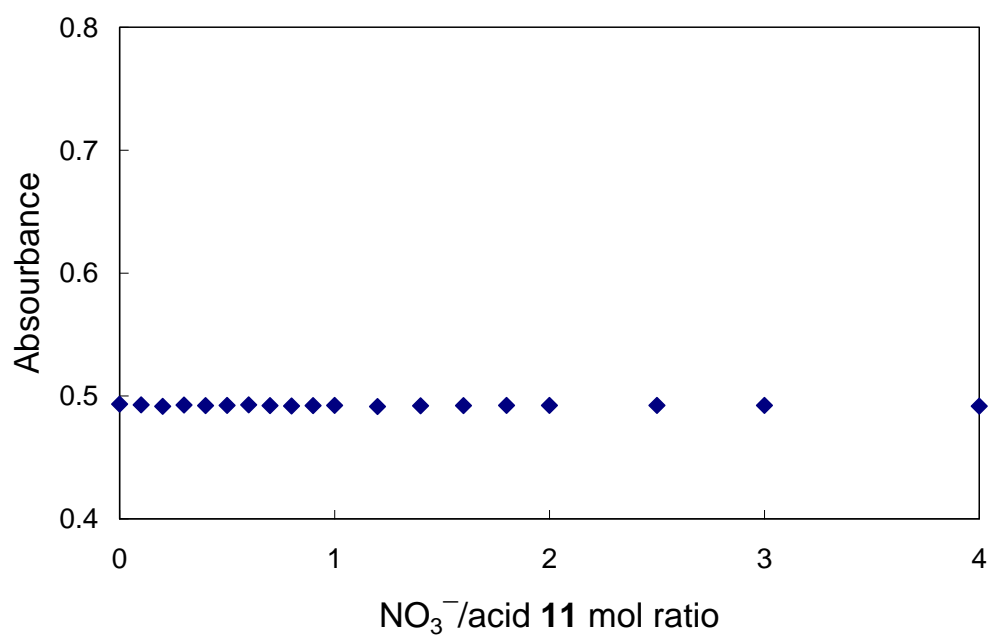


図 3-26. 348 nm でモニターしたカルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})\text{NO}_3$  による UV スペクトル滴定曲線.

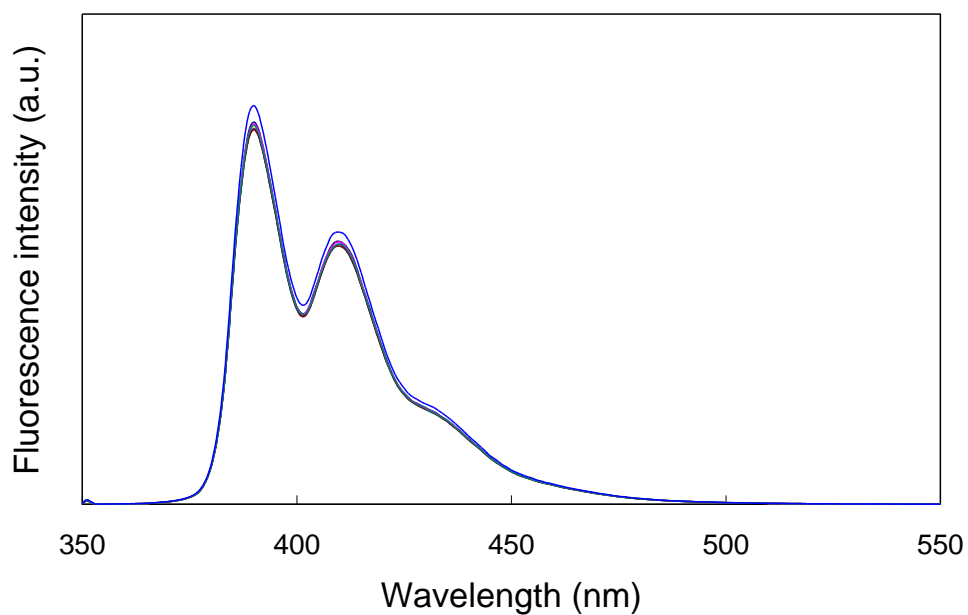


図 3-27. カルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{NO}_3$  による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})\text{NO}_3$ /カルボン酸 **11** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 350 nm.

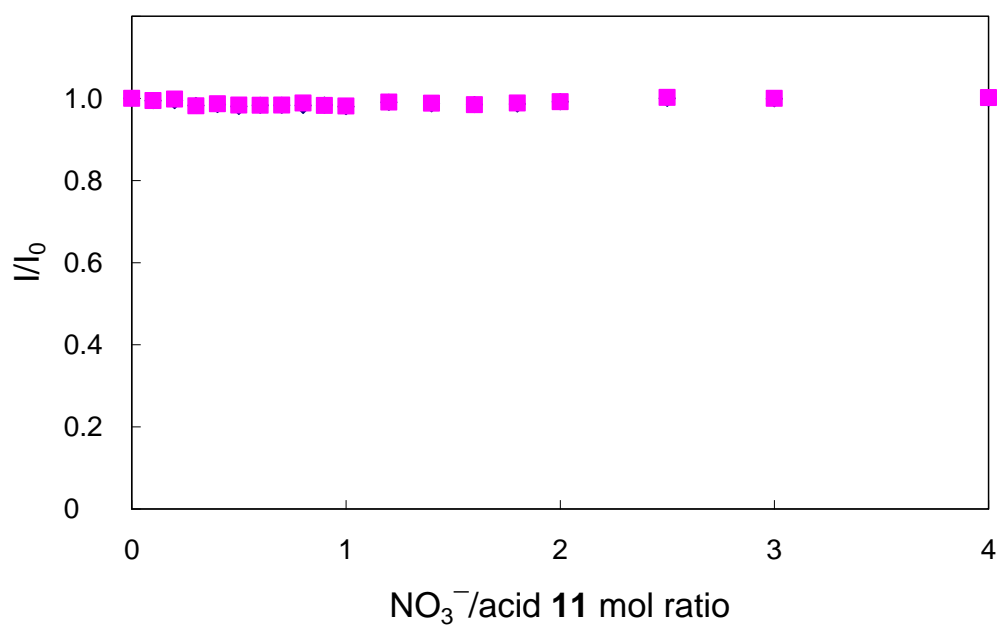


図 3-28. 390 nm (◆)および 410 nm (■)でモニターしたカルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{NO}_3$  による蛍光スペクトル滴定曲線. 励起波長: 350 nm. 2つのプロットはほぼ重なっている.



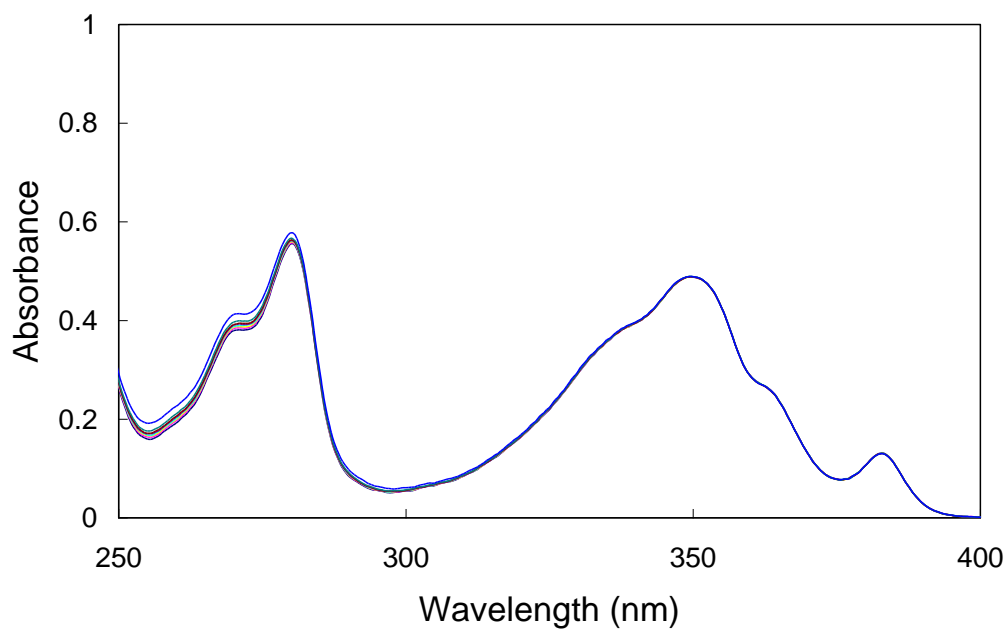


図 3-29. カルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{BF}_4$  による UV スペクトル滴定.  $(\text{TBA})\text{BF}_4$ /カルボン酸 **11** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

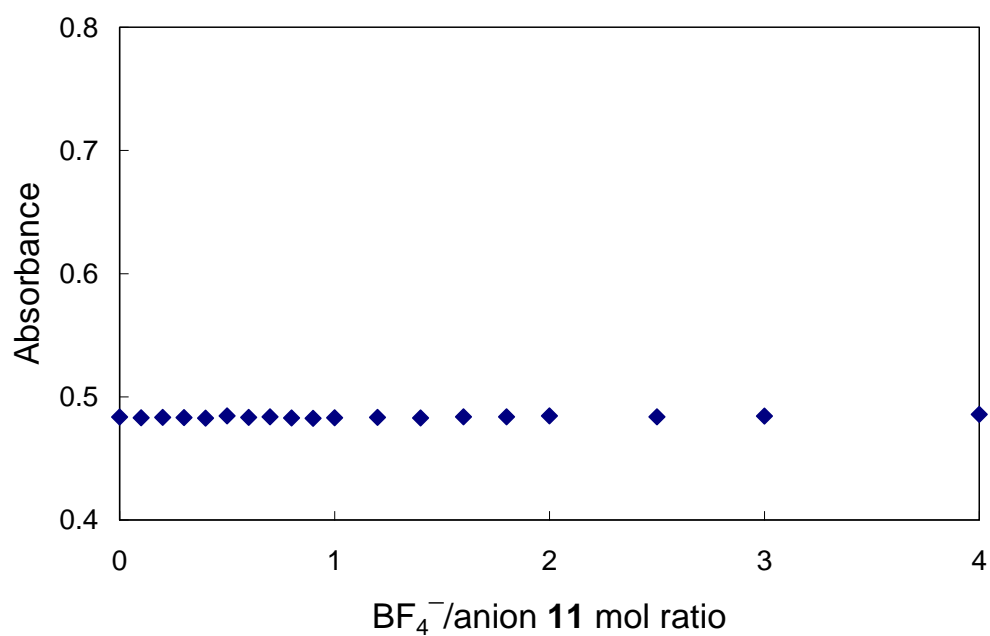


図 3-30. 348 nm でモニターしたカルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})\text{BF}_4$  による UV スペクトル滴定曲線.

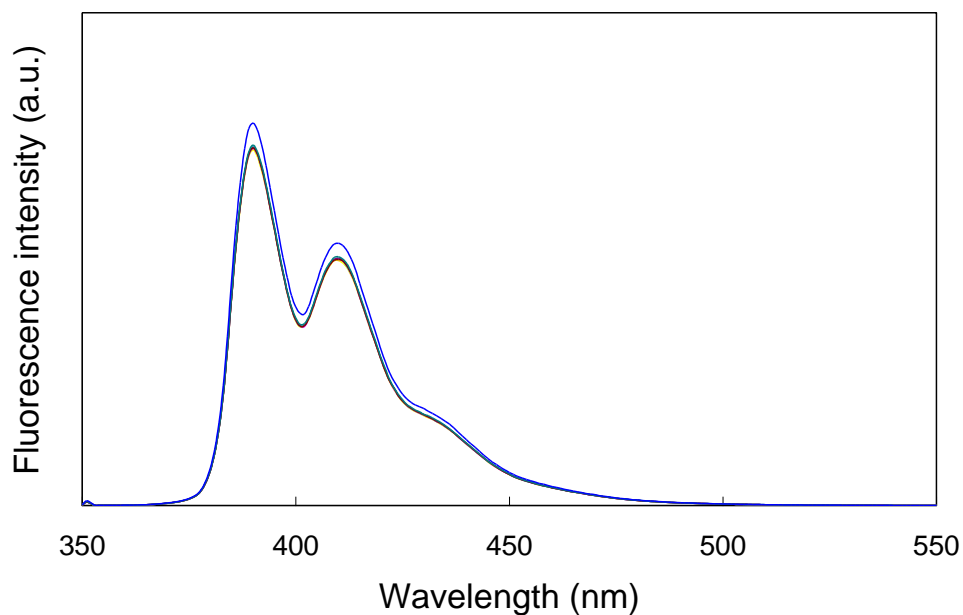


図 3-31. カルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{BF}_4$ による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})\text{BF}_4$ /カルボン酸 **11** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 350 nm.

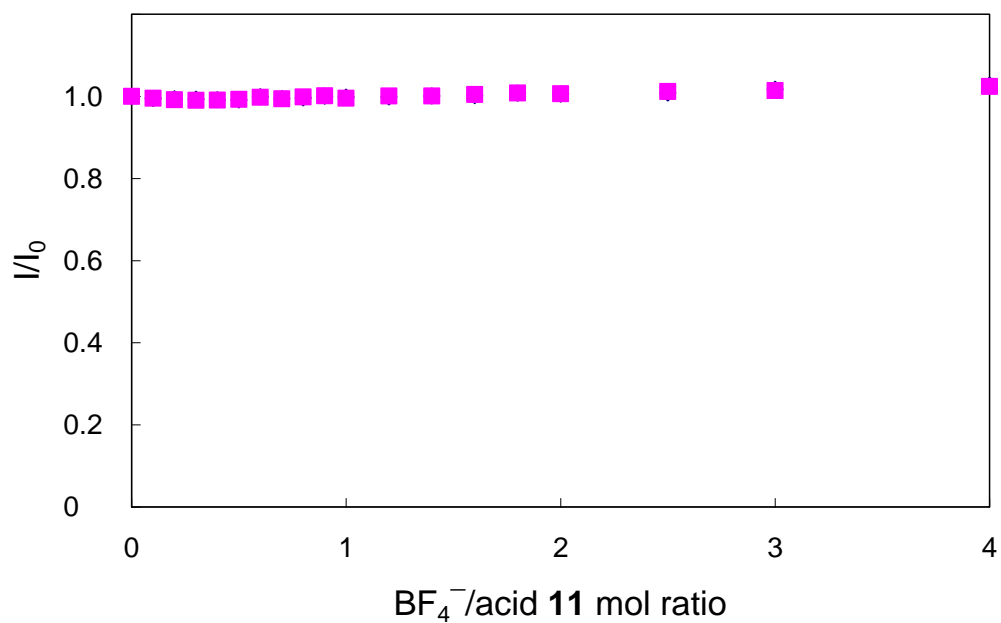


図 3-32. 390 nm (◆)および 410 nm (■)でモニターしたカルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{BF}_4$ による蛍光スペクトル滴定曲線. 励起波長: 350 nm. 2つのプロットはほぼ重なっている.

### 3-2-2 カルボン酸 **11** と各種アニオンとの相互作用による UV および蛍光スペクトル変化

カルボン酸 **11** の各種アニオンによる UV および蛍光スペクトル滴定から求めた滴定曲線を 1 つの図にまとめると、図 3-33 および図 3-34 となる。これらの図からわかるように、このときの滴定曲線はアニオンの種類によって大きく三つのタイプに分かれる。すなわち、i) 2 価で強い塩基 ( $pK_b = 6.8$ ) の  $\text{HPO}_4^{2-}$  や同じ 2 価で中程度の塩基性 ( $pK_b = 12.0$ ) を示す  $\text{SO}_4^{2-}$  に対してはアニオン/カルボン酸の濃度比がそれぞれ 0.5 および 1 で明確な屈曲点をもつ線形応答を示した。ii) 一価で中程度の塩基性を示すアニオンである  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ( $pK_b = 11.8$ ) や  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  を 2 つ繋げた構造をもつ  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  に対しては緩やかな変化を示し、また  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  に対しては S 字応答を示した。さらに、iii)  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$  など弱い塩基 ( $pK_b > 13$ ) のアニオンではほとんど変化を示さなかった。このようにカルボン酸とアニオンの相互作用は 3-1 で示したような 3 つの要因により各種アニオンとの相互作用が変わる。一方、蛍光スペクトルも、吸収スペクトルと同様の傾向を示した。また、2 章で述べたようにカルボン酸 **11** の蛍光スペクトルは 380 nm 以上の領域に発光があり、肉眼で青色に見える。そのため、カルボン酸 **11** とアニオンの相互作用の違いを青色蛍光の消光度合いの差として実際に肉眼で観察できると考えた。

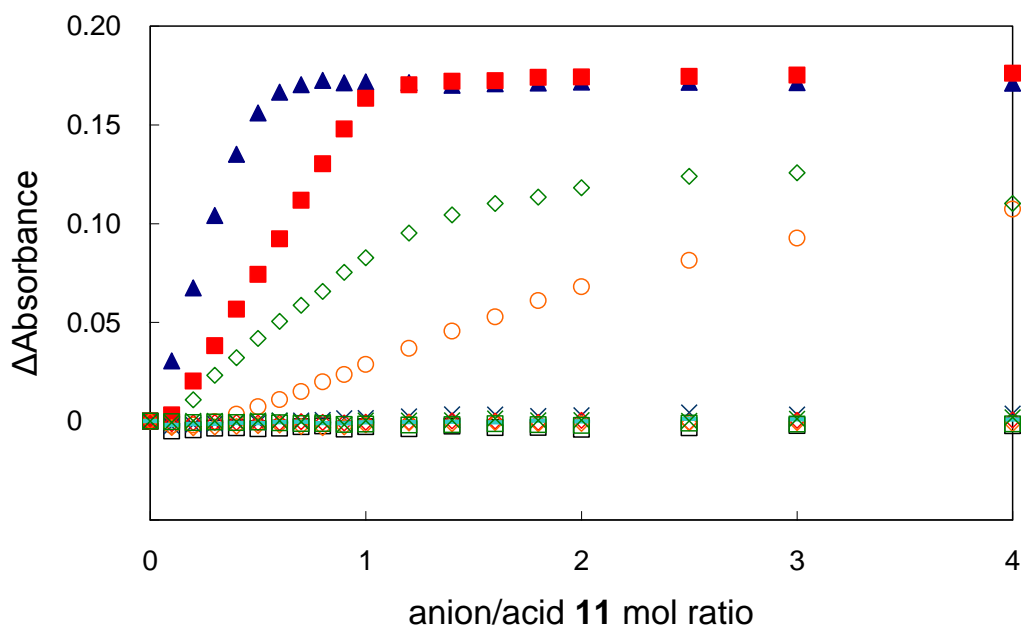


図 3-33. 348 nm でモニターしたカルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の各種アニオンによる UV スペクトル滴定曲線.  $\text{HPO}_4^{2-}$  ( $\blacktriangle$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\blacksquare$ ),  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  ( $\diamond$ ),  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ( $\circ$ ),  $\text{HSO}_4^-$  ( $\square$ ),  $\text{ClO}_4^-$  ( $\times$ ),  $\text{Br}^-$  ( $\blacklozenge$ ),  $\text{PF}_6^-$  ( $\blacklozenge$ ),  $\text{NO}_3^-$  ( $\square$ ),  $\text{Cl}^-$  (—),  $\text{BF}_4^-$  ( $\times$ ).

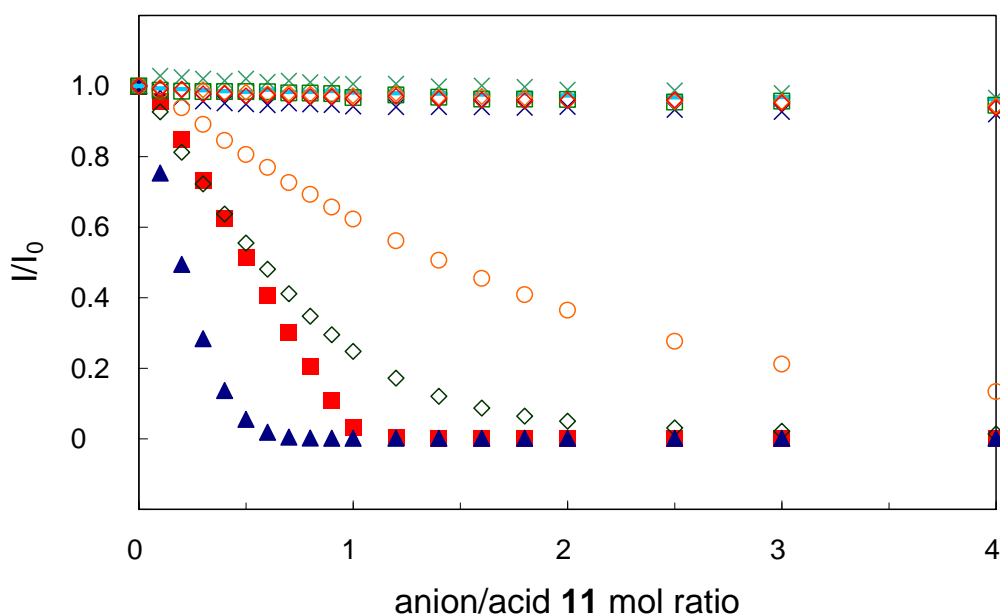


図 3-34. 390 nm でモニターしたカルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の各種アニオンによる蛍光スペクトル滴定曲線.  $\text{HPO}_4^{2-}$  ( $\blacktriangle$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\blacksquare$ ),  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  ( $\diamond$ ),  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ( $\circ$ ),  $\text{HSO}_4^-$  ( $\square$ ),  $\text{ClO}_4^-$  ( $\times$ ),  $\text{Br}^-$  ( $\blacklozenge$ ),  $\text{PF}_6^-$  ( $\blacklozenge$ ),  $\text{NO}_3^-$  ( $\square$ ),  $\text{Cl}^-$  (—),  $\text{BF}_4^-$  ( $\times$ ). 励起波長: 350 nm.

### 3-2-3 1-ピレンカルボン酸 (11)の青色蛍光によるアニオン種の識別

実際に  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$  の各アニオンをカルボン酸 **11** 溶液にアニオン/カルボン酸濃度比 1 になるよう加えその蛍光を観察した. カルボン酸 **11** のアセトニトリル溶液 ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L) を 356 nm の紫外光で励起したところ濃青色の強い発光が見られた. 蛍光滴定の結果からカルボン酸 **11** との相互作用がほとんどないと考えられる  $\text{Cl}^-$  が等モル量存在しても, 肉眼で見る蛍光強度にはほとんど差がなかった. 蛍光滴定で緩やかな強度減少を示した  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  および  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  ではわずかに強度減少が観測されたが, その程度はきわめて小さいものであった. しかし, 蛍光滴定で大きな強度減少を示した  $\text{SO}_4^{2-}$  ではほぼ発光が消光し,  $\text{HPO}_4^{2-}$  では完全に消光した (図 3-35). このように, カルボン酸 **11** の青色蛍光を用いてアニオン種の違いをその青色発光の消光程度の差として識別することに成功した<sup>7)</sup>.

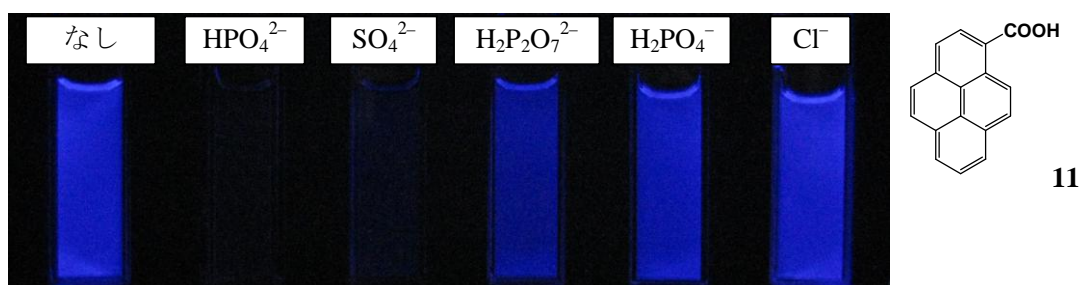


図 3-35. カルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) に等モル量の各種 TBA 塩を加えたときの蛍光発光. 励起波長: 365 nm.

### 3-3 芳香族スルホンアミド誘導体によるアニオン認識の可視化

#### 3-3-1 5-(ジメチルアミノ)-1-ナフタレンスルホンアミド (**14**)の各種アニオンによる UV および蛍光スペクトル滴定

スルホンアミド **14** は緑色蛍光を示す代表的な蛍光プローブである。スルホンアミド **14** の共役塩基の塩基性 ( $pK_b = 4.1$ )<sup>9)</sup> はカルボン酸 **11** の共役塩基の塩基性 ( $pK_b = 10.3$ )より強く, スルホンアミド **14** が脱プロトンをおこすにはより強い塩基が必要であると考えられる。そのためカルボン酸とは異なり i) アニオンの電荷や ii) 水素結合の可能性の 2 つの要因によるアニオン認識が考えられる。実際に図 3-36 に示すようなスルホンアミドとアニオンの水素結合による 1:1 または 1:2 (スルホンアミド:アニオン)の相互作用が期待できる。した

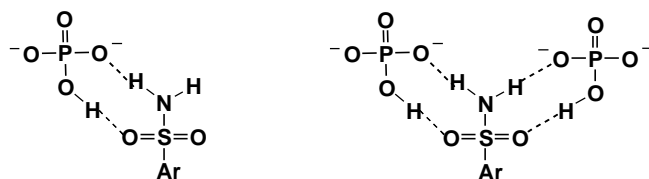


図 3-36. スルホンアミドとアニオンの水素結合パターン

がって, アニオンに対しカルボン酸 **11** とは異なる挙動が考えられる。そこで, スルホンアミド **14** と各種アニオンとの相互作用を UV および蛍光スペクトル滴定を用い検討した。スルホンアミド **14** のアセトニトリル溶液の吸収スペクトルは, 336 nm および 249 nm に吸収極大を示した (図 3-37)。完全に脱プロトン化されたスルホンアミド **14** のスペクトルを知るためにこの溶液に大過剰の (TBA)OH を加えたところ, スペクトルはなだらかに変化し, 320 nm に新たに吸収極大が現れた。一方, スルホンアミド **14** のアセトニトリル溶液を 345nm の紫外光で励起すると 511nm に極大をもつ蛍光スペクトルを示した (図 3-38)。この溶液に大過剰の (TBA)OH を加えると発光強度は大きく減少した。

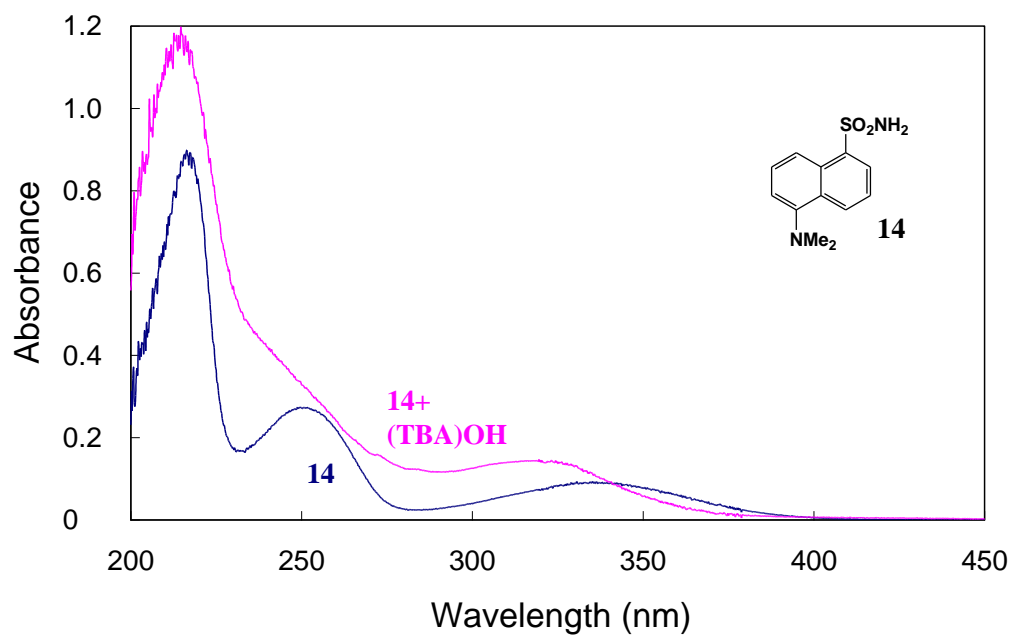


図 3-37. スルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L, CH<sub>3</sub>CN) (—)および、過剰の (TBA)OH (—)を加えたときの UV スペクトル.

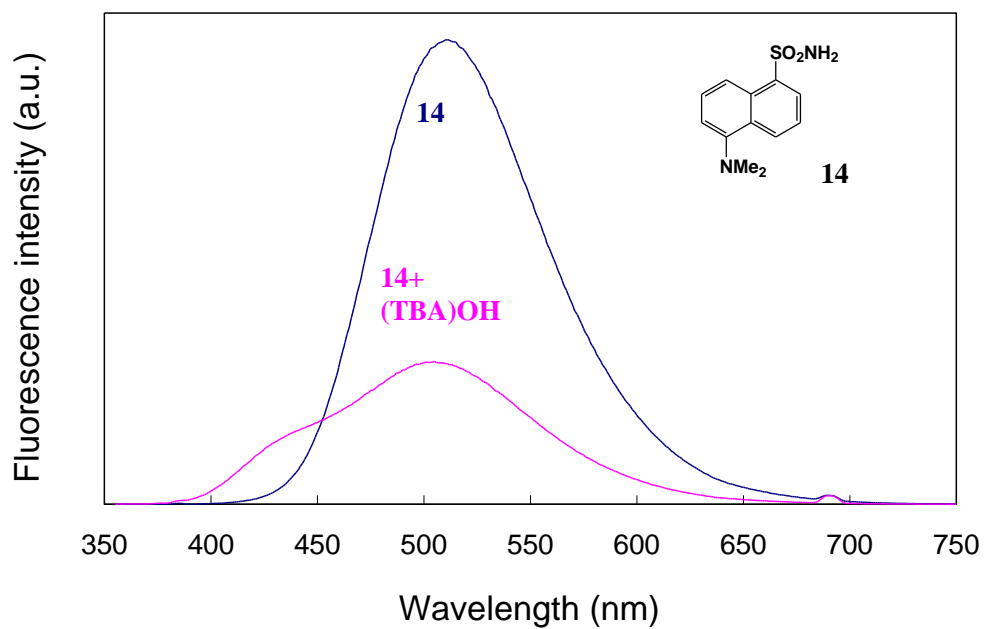


図 3-38. スルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L, CH<sub>3</sub>CN) (—)および、過剰の (TBA)OH (—)を加えたときの蛍光スペクトル. 励起波長: 345 nm.

### 3-3-1-1 スルホンアミド **14** の $\text{HPO}_4^{2-}$ による UV および蛍光スペクトル滴定

塩基性の高い ( $\text{p}K_{\text{b}} = 6.8$ ) 2 価のアニオンである  $\text{HPO}_4^{2-}$  によるスルホンアミド **14** の UV および蛍光スペクトル滴定を行った. 3-3-1 に示すと通り, スルホンアミド **14** のアセトニトリル溶液の吸収スペクトルは 336 nm および 249 nm に吸収極大を示した. これに  $\text{HPO}_4^{2-}$  を加えるとスペクトルは徐々に変化した (図 3-39). このときの 320 nm の吸光度変化をアニオン/スルホンアミド **14** の濃度比に対しプロットしたところ, アニオンを加えた直後から吸光度が変化し, 緩やかな直線応答となり明確な屈曲点は示さなかった (図 3-40).

一方, スルホンアミド **14** を 345 nm の紫外光で励起すると 511 nm に発光極大を有する幅広い発光スペクトルを示した. これに  $\text{HPO}_4^{2-}$  を加えると蛍光スペクトルは大きく変化した, 511 nm の発光強度は減少した (図 3-41). このときの 511 nm の発光強度を基準にした発光強度比 ( $I/I_0$ ) をアニオン/スルホンアミド **14** の濃度比に対しプロットした. その結果, アニオンを加えた直後から発光強度比が下がり続け明確な屈曲点を示さず緩やかに変化した (図 3-42). このとき, 発光強度比は濃度比 2 で約 4 割, 濃度比 4 で約 6 割減少した.



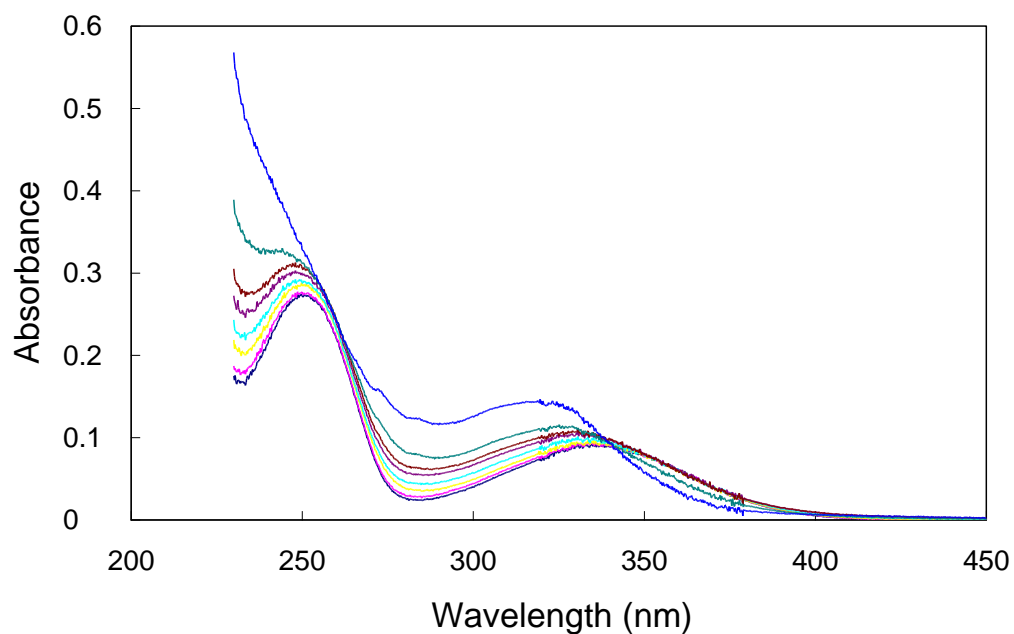


図 3-39. スルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$ による UV スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$ /スルホンアミド **14** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

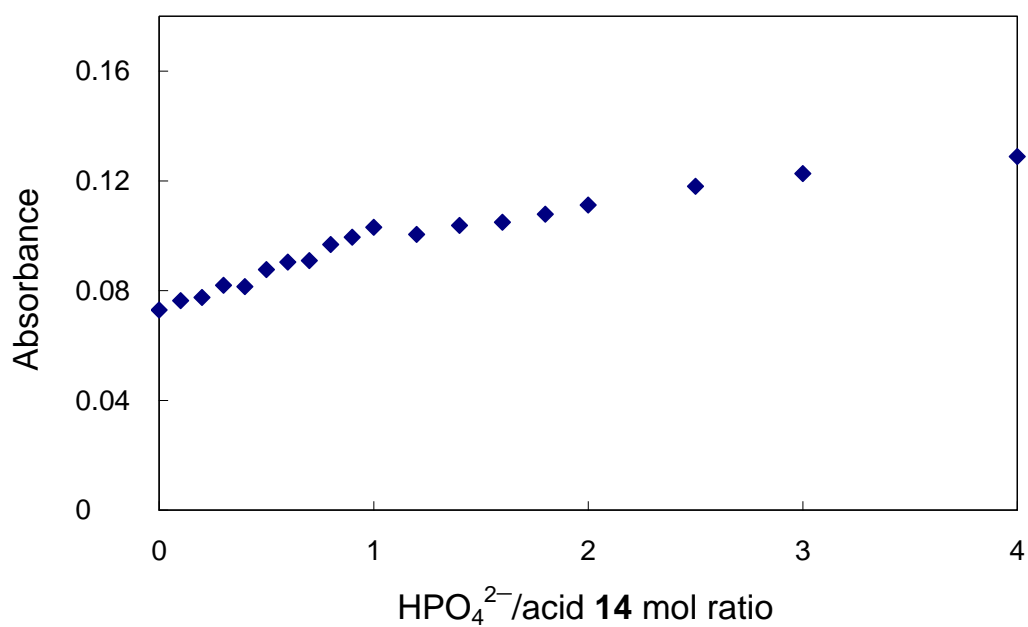


図 3-40. 320 nm でモニターしたスルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$ による UV スペクトル滴定曲線.

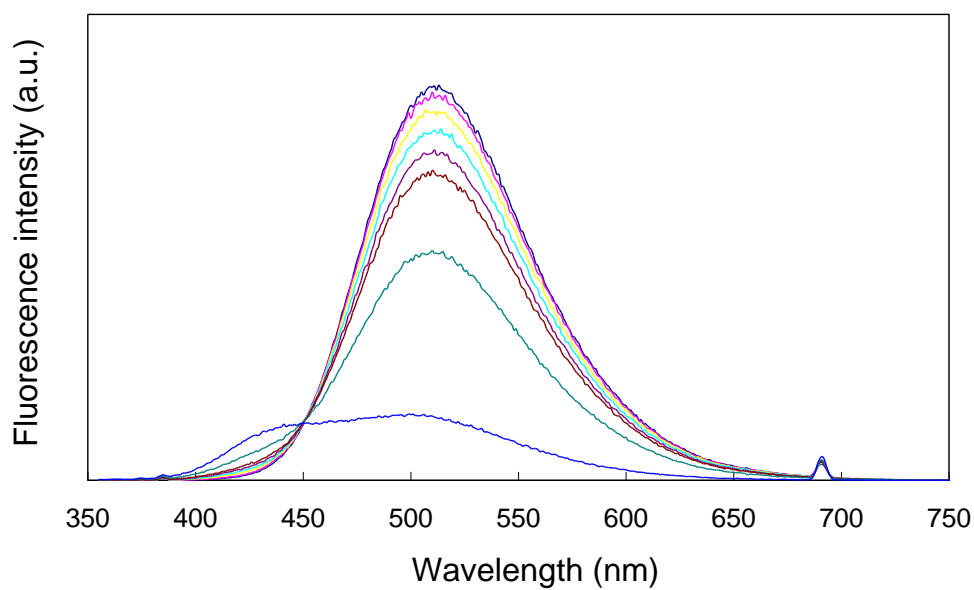


図 3-41. スルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$  による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$ /スルホンアミド **14** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 345 nm.

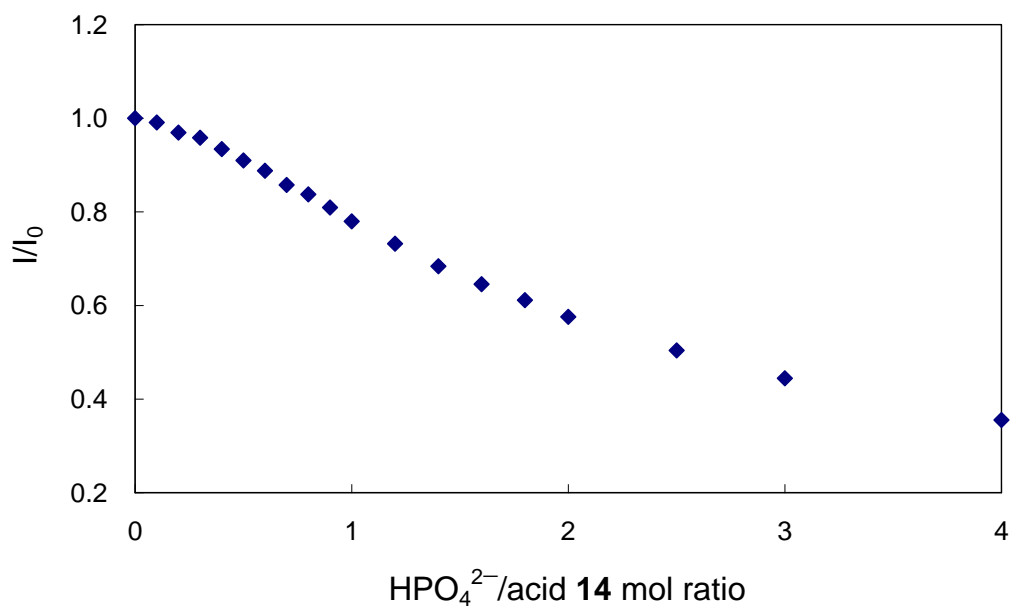


図 3-42. 511 nm でモニターした化合物 **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$  による蛍光スペクトル滴定曲線. 励起波長: 345 nm.

### 3-3-1-2 スルホンアミド **14** の $\text{SO}_4^{2-}$ による UV および蛍光スペクトル滴定

次に, 中程度の塩基性 ( $\text{p}K_{\text{b}} = 12.0$ ) で 2 価のアニオンである  $\text{SO}_4^{2-}$  による UV および蛍光スペクトル滴定を行った. スルホンアミド **14** のアセトニトリル溶液に  $\text{SO}_4^{2-}$  を加えると UV スペクトルは大きく変化し, 320 nm の吸光度が増加した (図 3-43). このときの 320 nm の吸光度変化をアニオン/スルホンアミド **14** の濃度比に対しプロットしたところ, 非常に緩やかな変化となり明確な屈曲点を示さなかった (図 3-44).

一方, スルホンアミド **14** のアセトニトリル溶液に  $\text{SO}_4^{2-}$  を加えると, アニオン/スルホンアミド **14** の濃度比 0.2 まで蛍光スペクトルは変化がなかった. さらに  $\text{SO}_4^{2-}$  を加えると蛍光スペクトルは大きく変化し 511 nm の発光強度は減少した (図 3-45). このときの蛍光スペクトルの 511 nm の発光強度を基準にした発光強度比 ( $I/I_0$ ) をアニオン/スルホンアミド **14** の濃度比に対しプロットした. すると, 濃度比 0.2 までは発光強度比はほとんど変化がなく, アニオンと化合物の濃度比 0.3 から発光強度比が減少した (図 3-46). つまり, この滴定曲線の応答は全体としては緩やかな S 字を示した. また, 発光強度比は濃度比 2 で約 2 割, 濃度比 4 で約 4 割減少した.

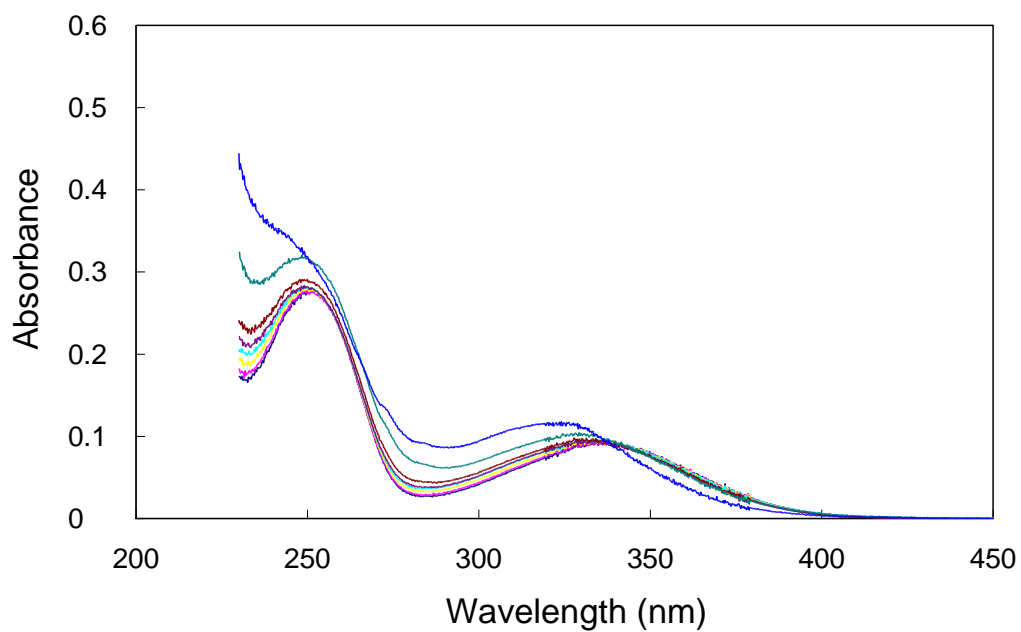


図 3-43. スルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による UV スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$ /スルホンアミド **14** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

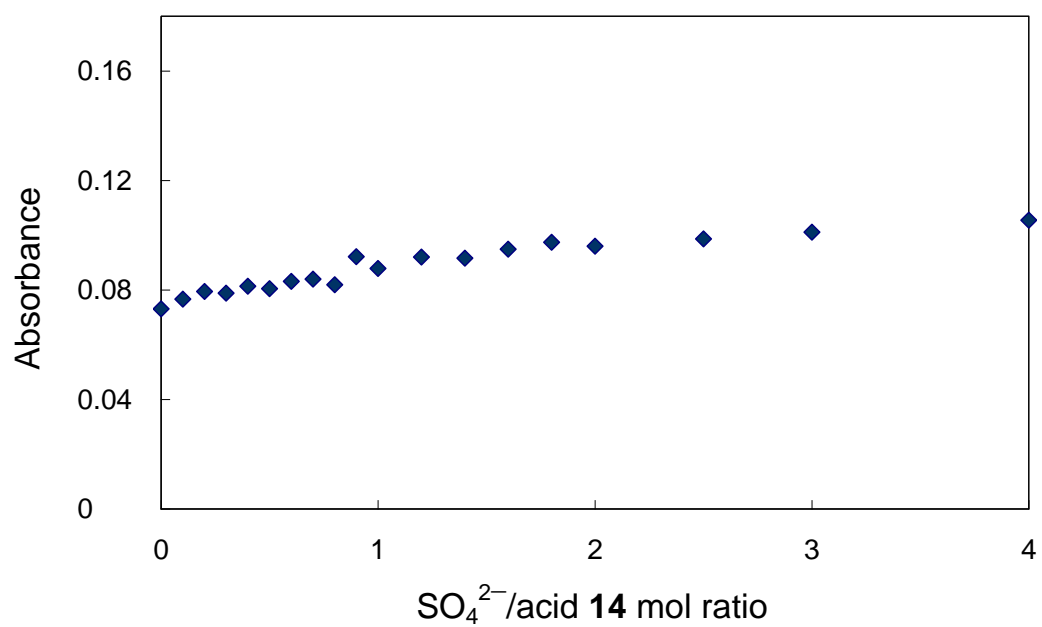


図 3-44. 320 nm でモニターしたスルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による UV スペクトル滴定曲線.

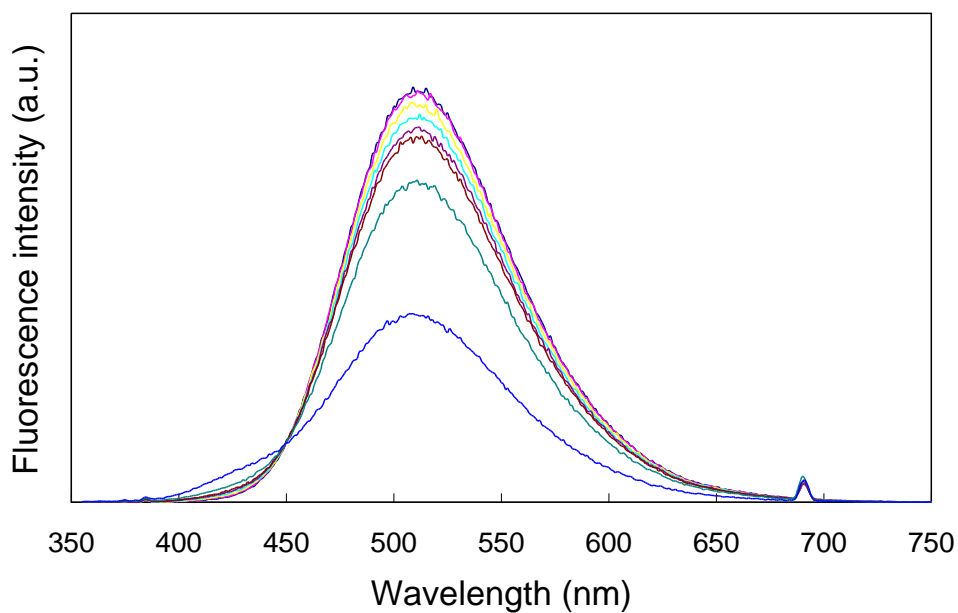


図 3-45. スルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$ /スルホンアミド **14** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 345 nm.

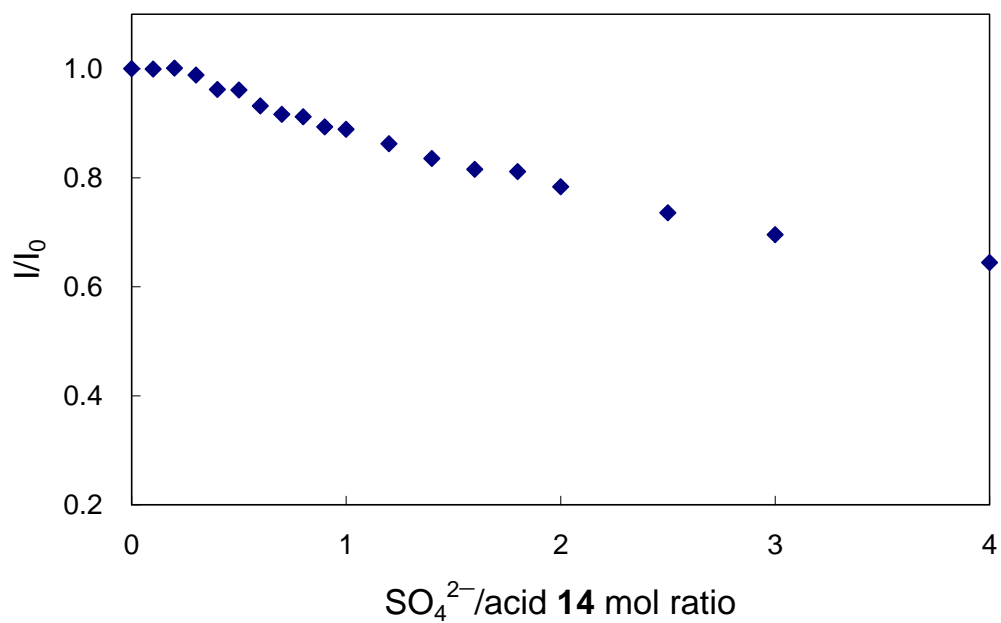


図 3-46. 511 nm でモニターしたスルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による蛍光スペクトル滴定曲線. 励起波長: 345 nm.

### 3-3-1-3 スルホンアミド **14** の各種アニオンによる UV および蛍光スペクトル滴定

さらに, 中程度の塩基性のアニオンである  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  ( $\text{p}K_{\text{b}} = 11.9$ ) および  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ( $\text{p}K_{\text{b}} = 11.8$ ), 弱い塩基性 ( $\text{p}K_{\text{b}} > 13$ ) のアニオンである  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  による UV および蛍光スペクトル滴定を行なったところ, スルホンアミド **14** の UV および蛍光スペクトルはほとんど変化を示さなかった (図 3-47~3-83).

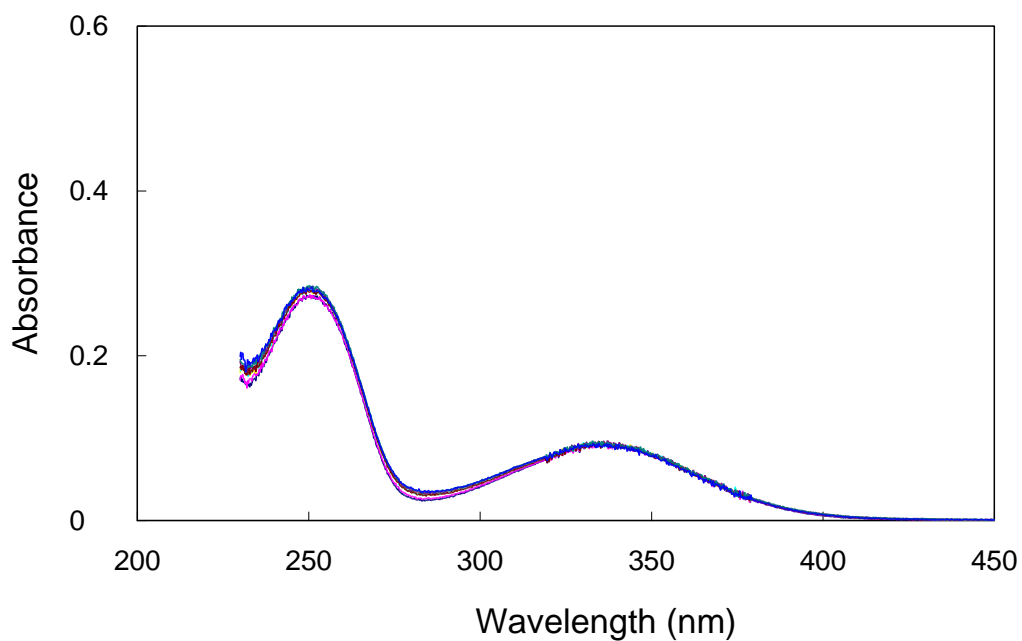


図 3-47. スルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  による UV スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ /スルホンアミド **14** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

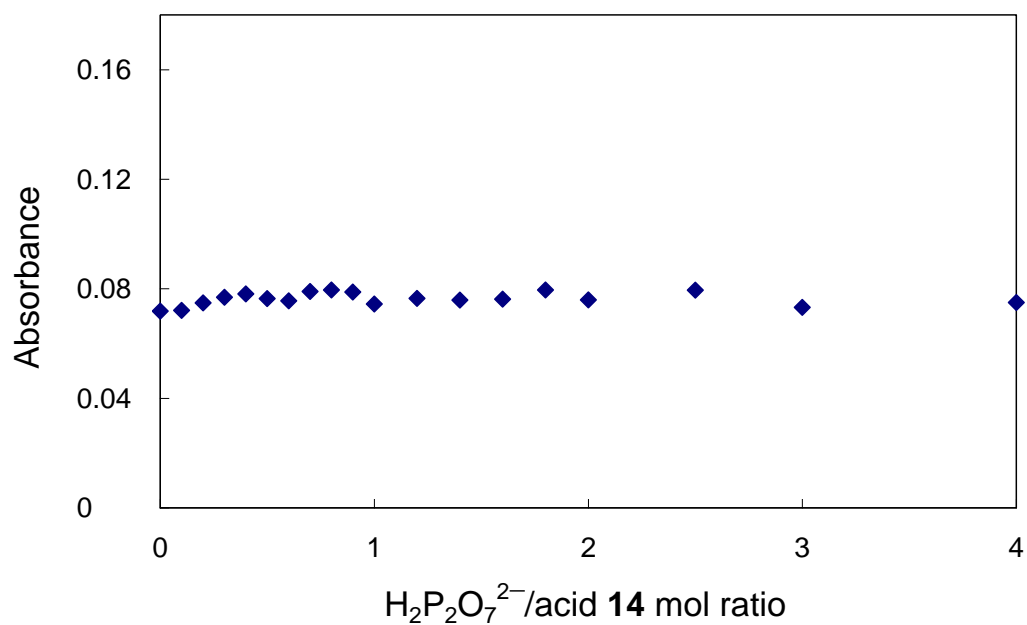


図 3-48. 320 nm でモニターしたスルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  による UV スペクトル滴定曲線

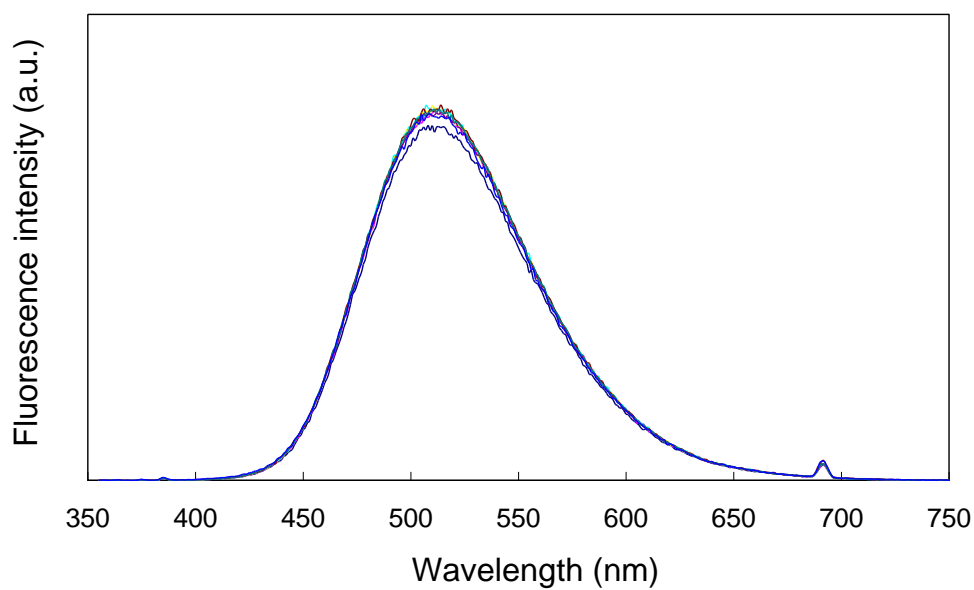


図 3-49. スルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ /スルホンアミド **14** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 345 nm.

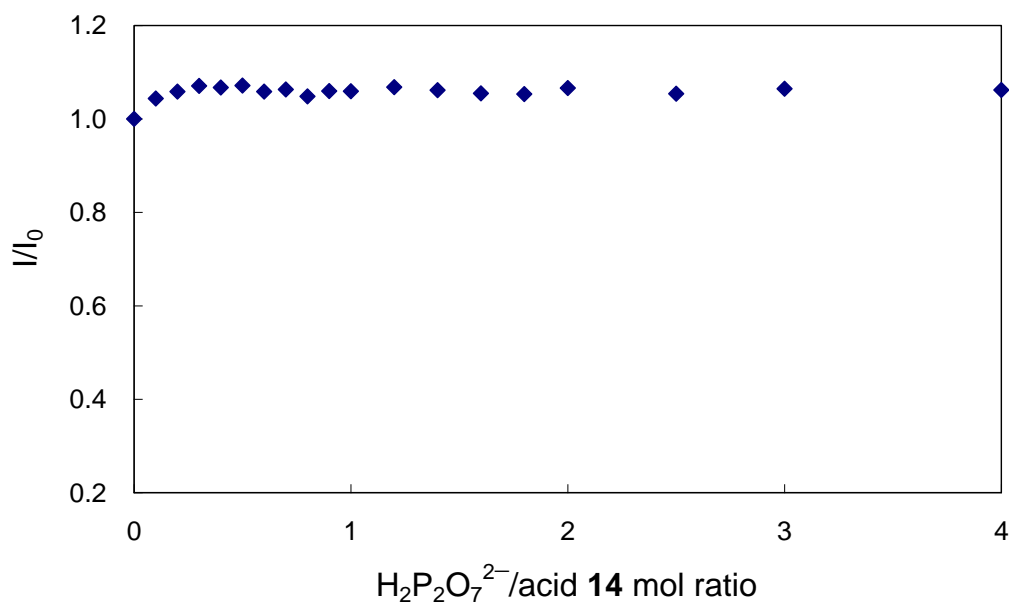


図 3-50. 511 nm でモニターしたスルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  による蛍光スペクトル滴定曲線. 励起波長: 345 nm.



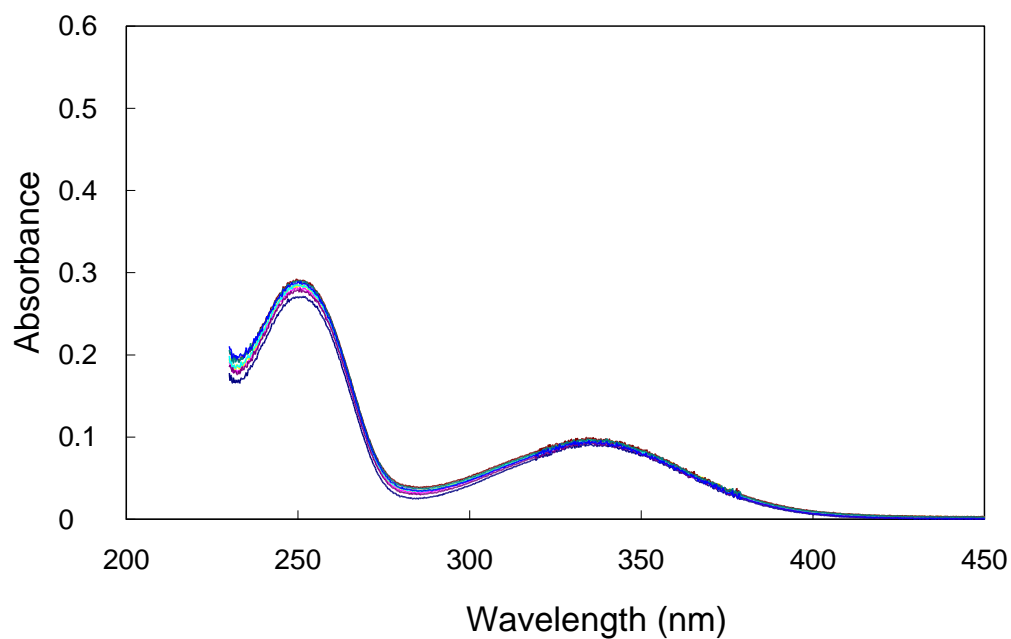


図 3-51. スルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$  による UV スペクトル滴定.  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$ /スルホンアミド **14** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

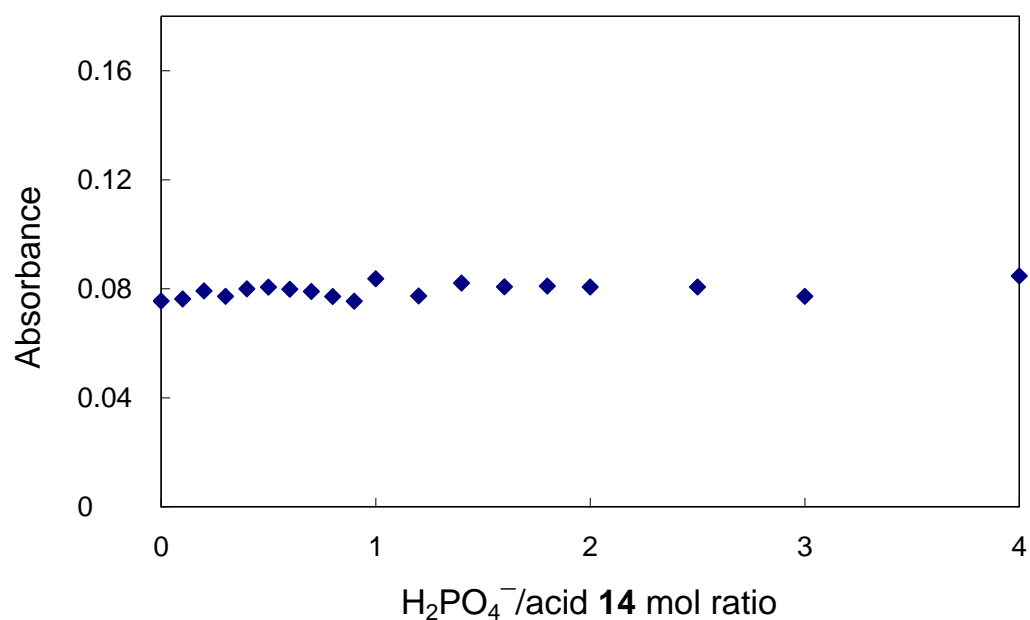


図 3-52. 320 nm でモニターしたスルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$  による UV スペクトル滴定曲線.

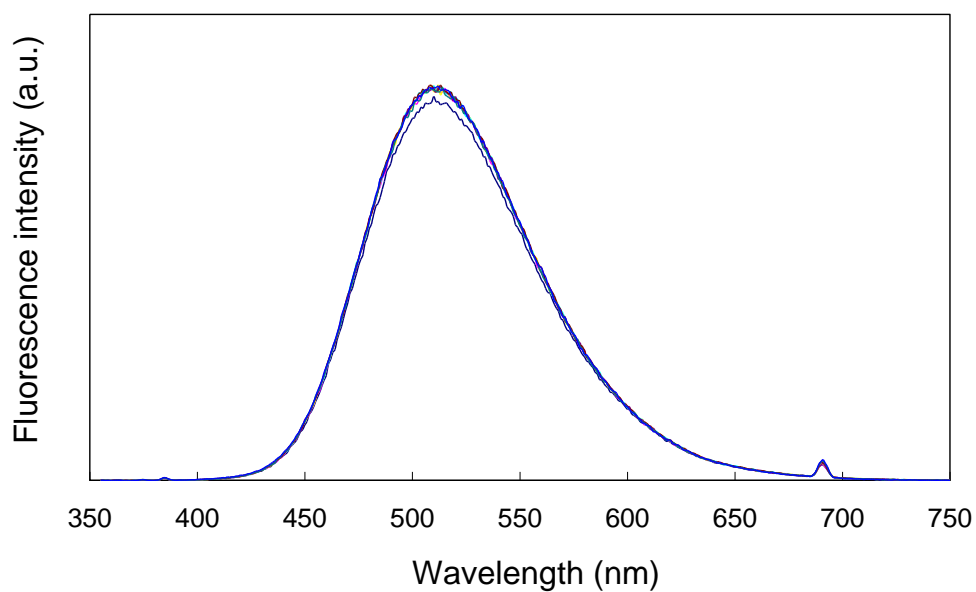


図 3-53. スルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$  による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$ /スルホンアミド **14** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 345 nm.

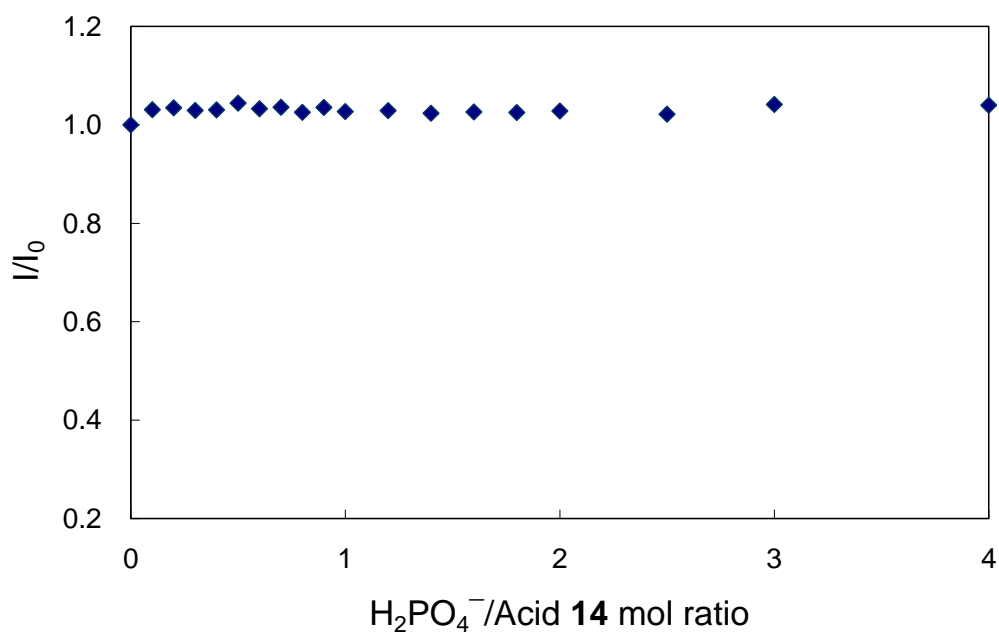


図 3-54. 511 nm でモニターしたスルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$  による蛍光スペクトル滴定曲線. 励起波長: 345 nm.

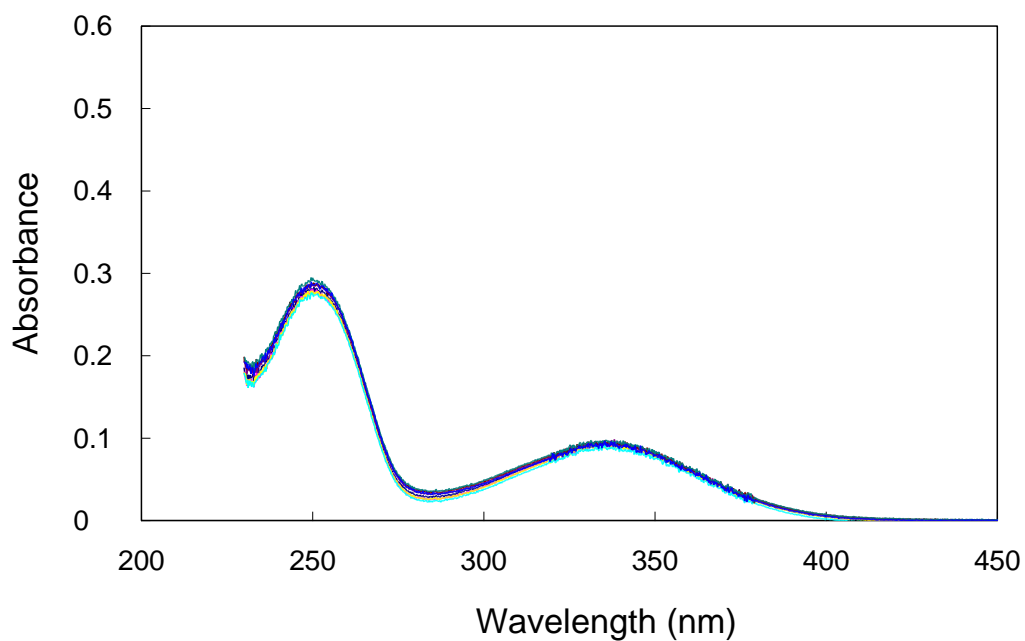


図 3-55. スルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の (TBA)Cl による UV スペクトル滴定. (TBA)Cl/スルホンアミド **14** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

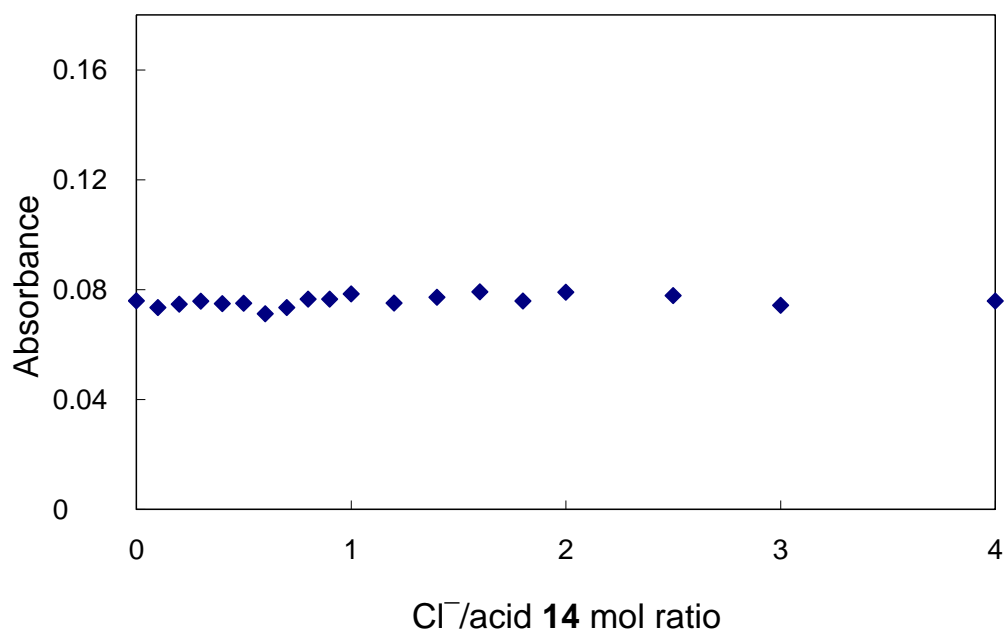


図 3-56. 320 nm でモニターしたスルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の (TBA)Cl による UV スペクトル滴定曲線.

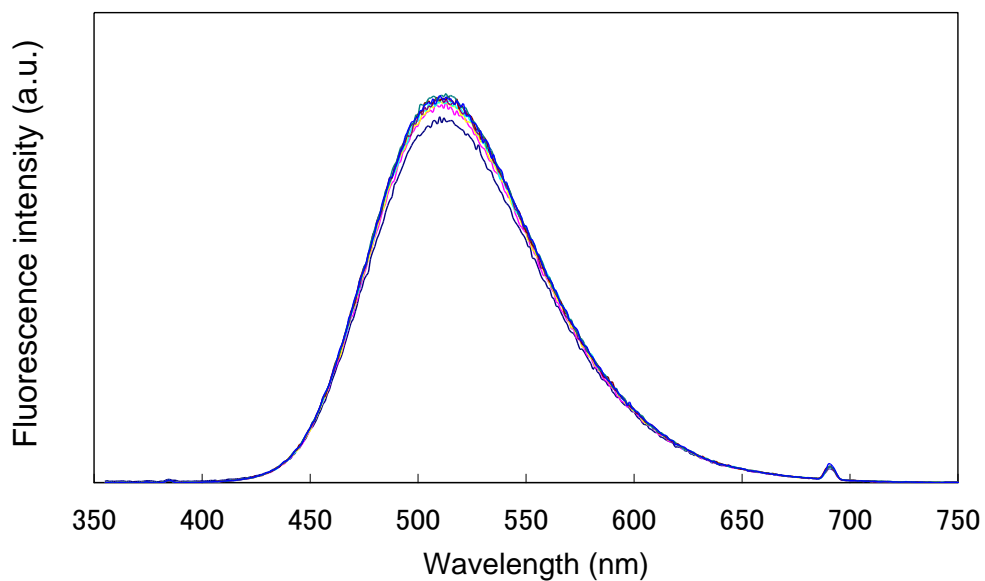


図 3-57. スルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の (TBA)Cl による蛍光スペクトル滴定. (TBA)Cl/スルホンアミド **14** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 345 nm.

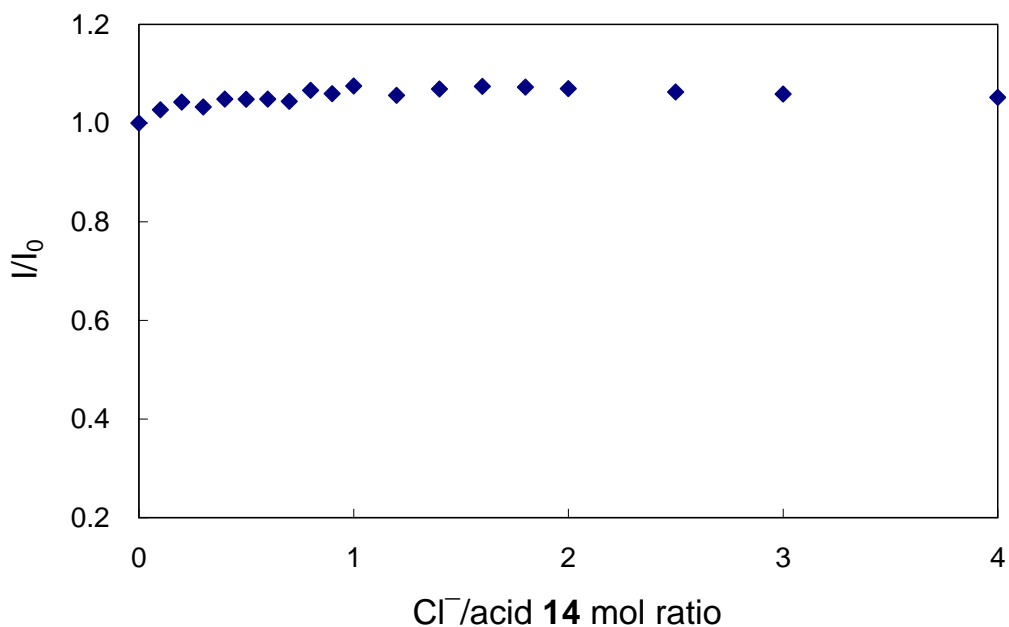


図 3-58. 511 nm でモニターしたスルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の (TBA)Cl による蛍光スペクトル滴定曲線. 励起波長: 345 nm.

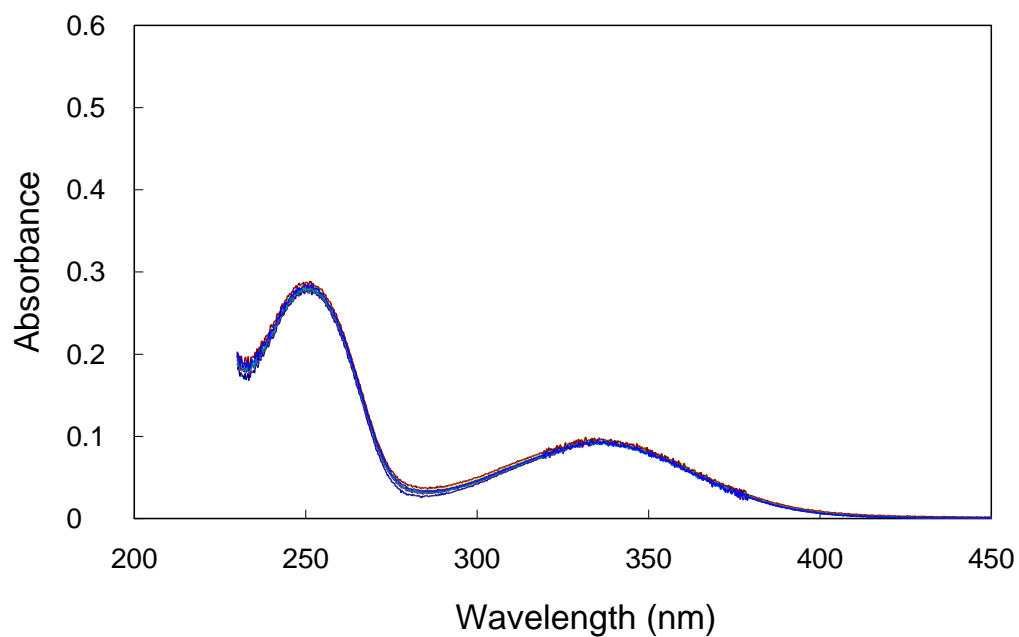


図 3-59. スルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の (TBA) $\text{HSO}_4$  による UV スペクトル滴定. (TBA) $\text{HSO}_4$ /スルホンアミド **14** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

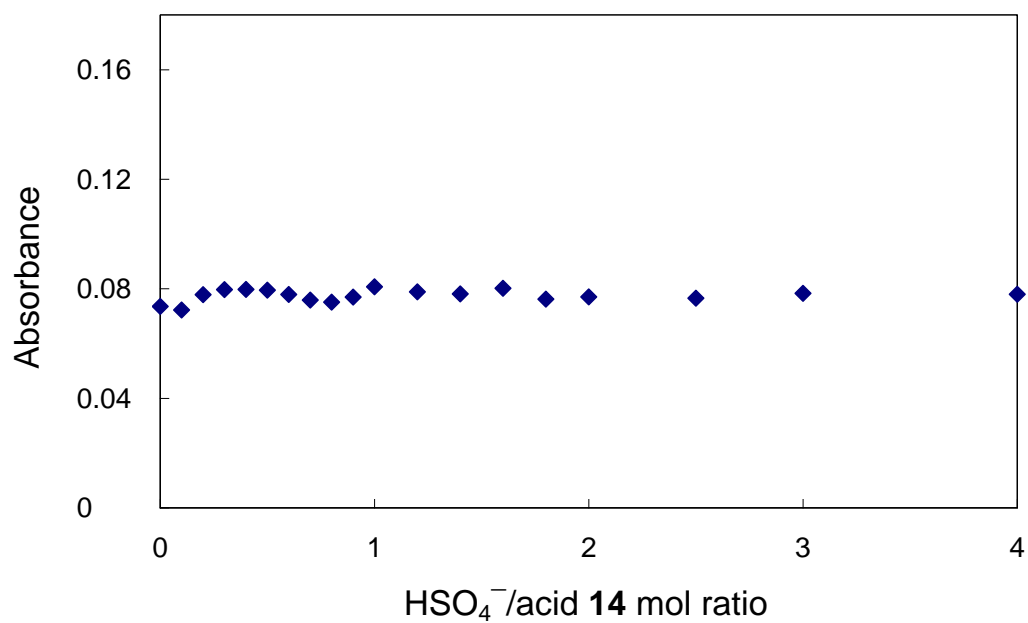


図 3-60. 320 nm でプロットしたスルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の (TBA) $\text{HSO}_4$  による UV スペクトル滴定曲線.

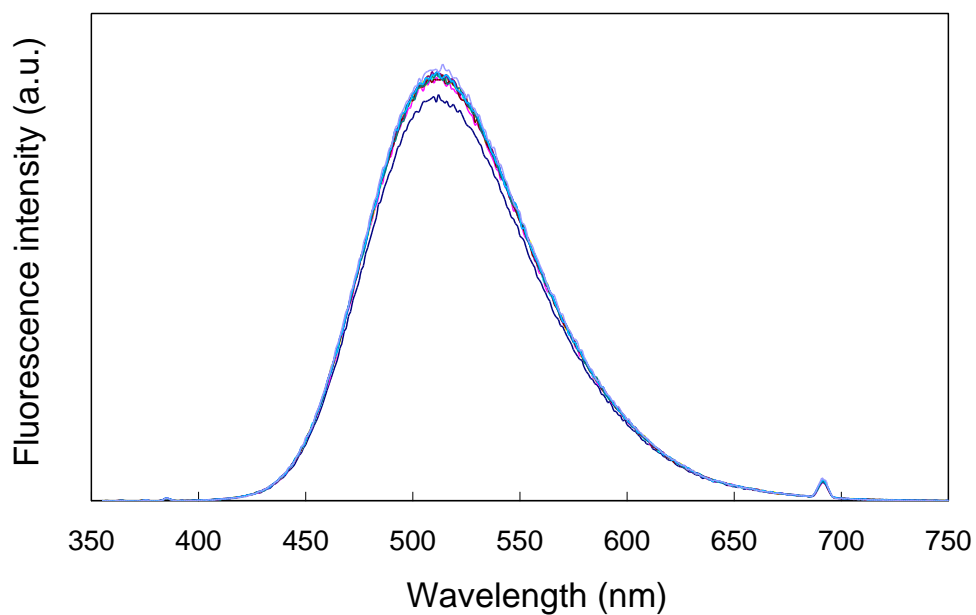


図 3-61. スルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L, CH<sub>3</sub>CN)の (TBA)HSO<sub>4</sub> による蛍光スペクトル滴定. (TBA)HSO<sub>4</sub>/スルホンアミド **14** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 345 nm.

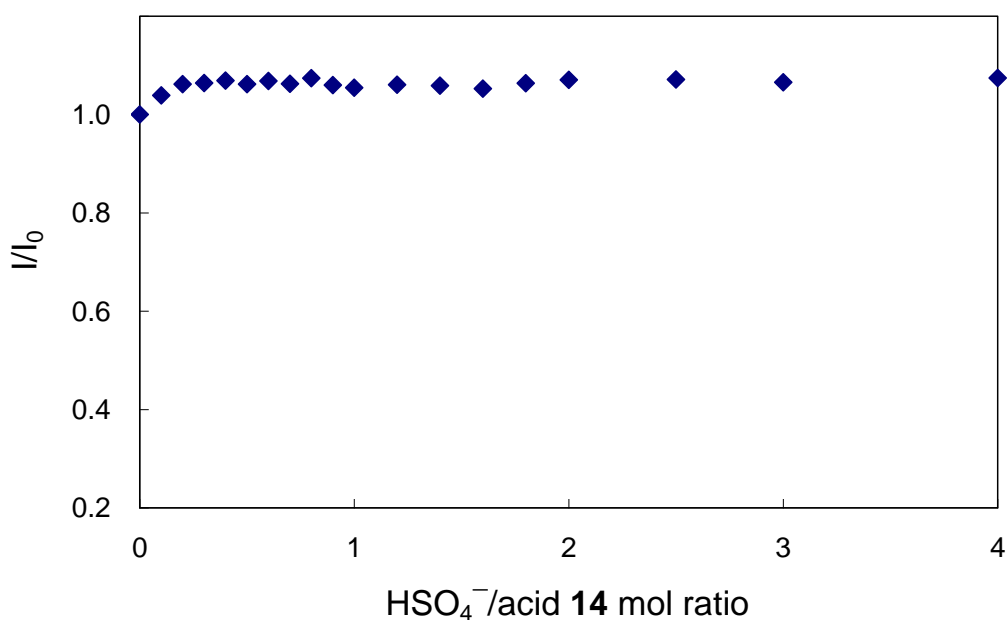


図 3-62. 511 nm でモニターしたスルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L, CH<sub>3</sub>CN)の (TBA)SO<sub>4</sub> による蛍光スペクトル滴定曲線. 励起波長: 345 nm.

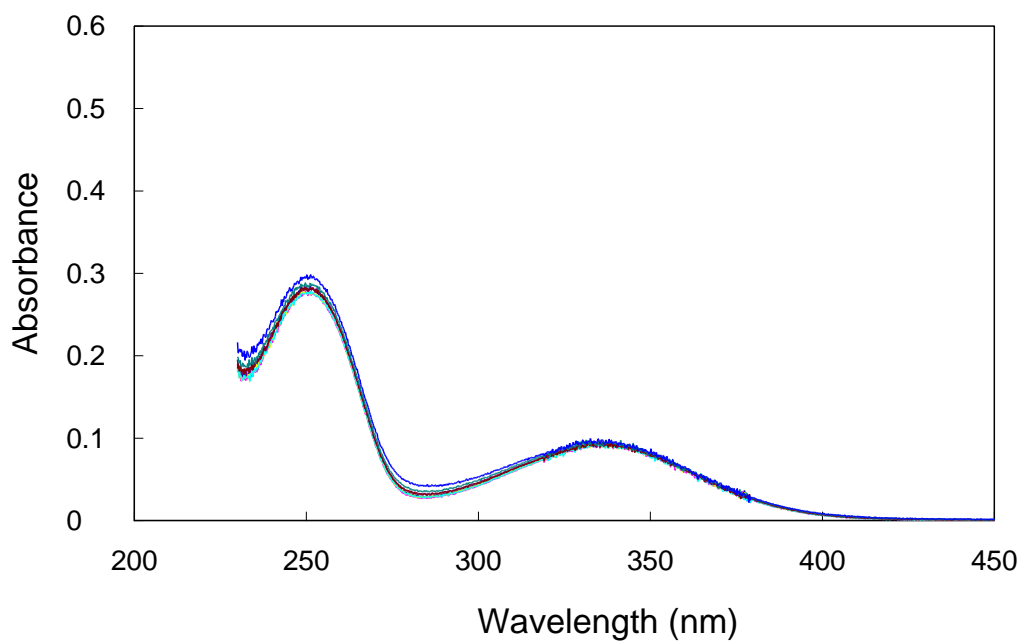


図 3-63. スルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{ClO}_4$  による UV スペクトル滴定.  $(\text{TBA})\text{ClO}_4$ /スルホンアミド **14** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

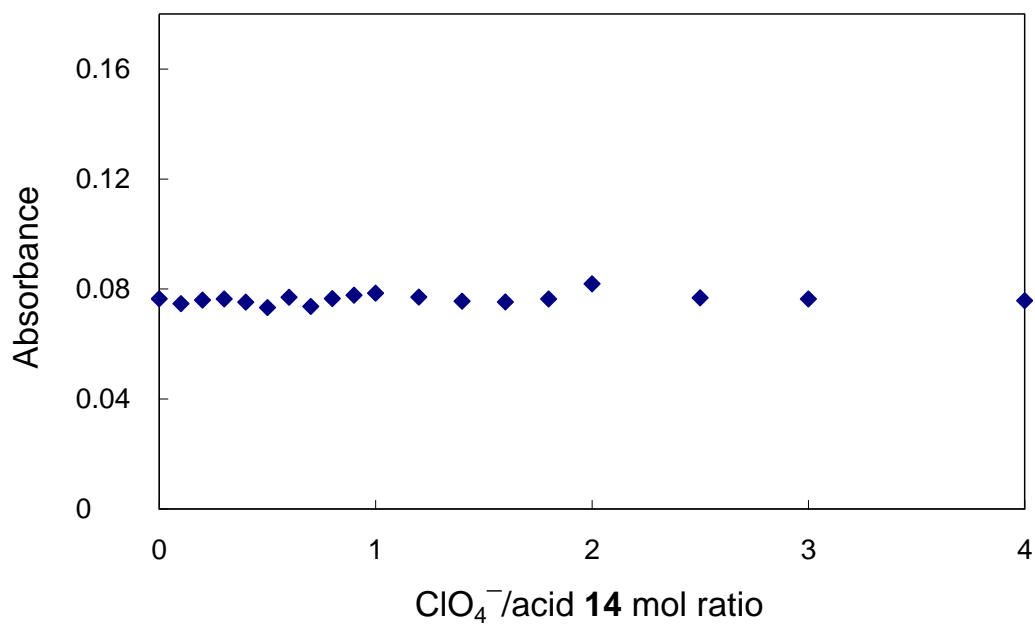


図 3-64. 320 nm でモニターしたスルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{ClO}_4$  による UV スペクトル滴定曲線.

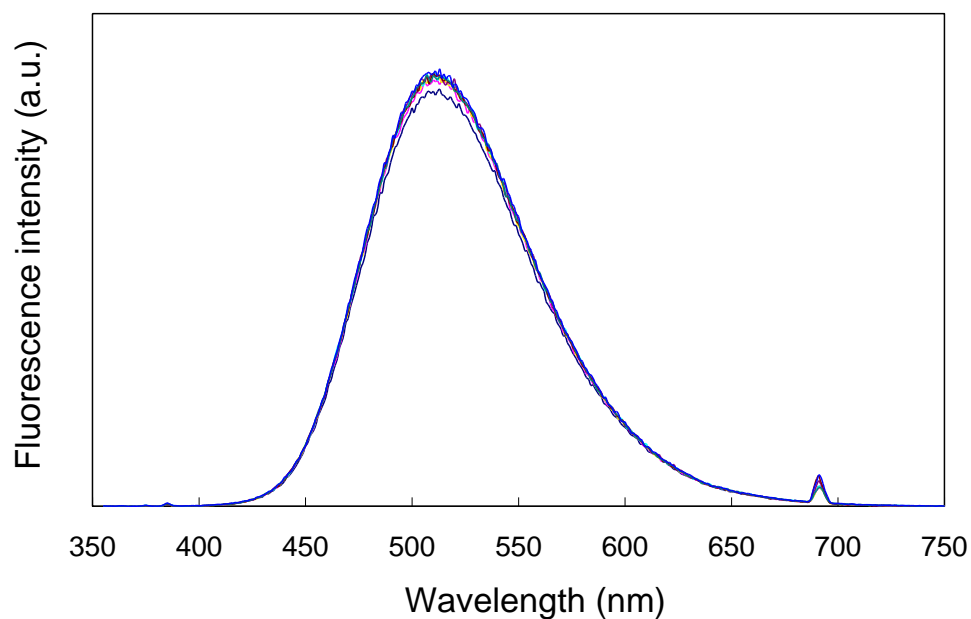


図 3-65. スルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{ClO}_4$  による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})\text{ClO}_4$ /スルホンアミド **14** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 345 nm.

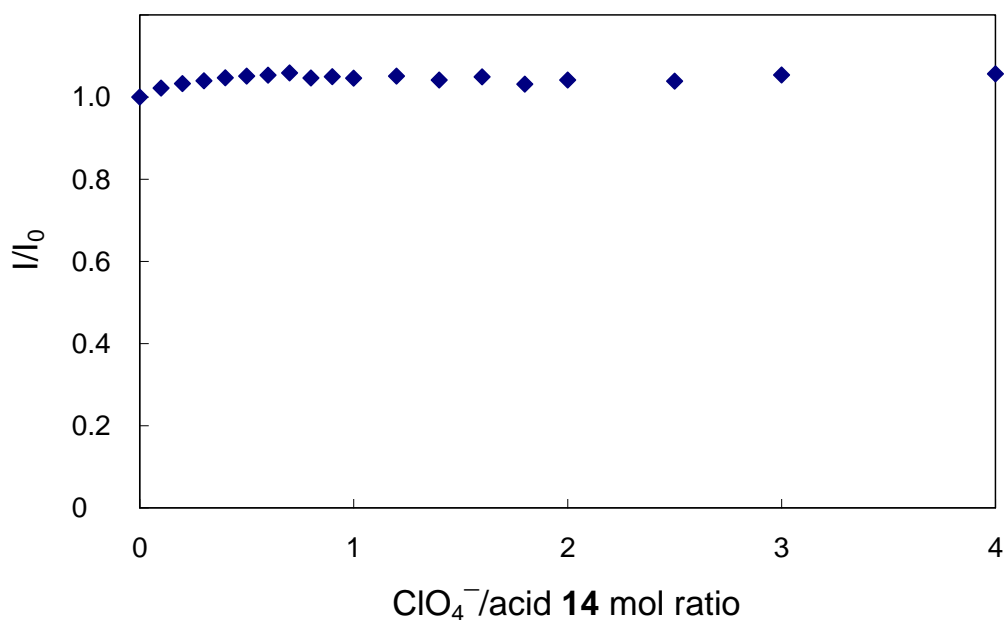


図 3-66. 511 nm でモニターしたスルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{ClO}_4$  による蛍光スペクトル滴定曲線. 励起波長: 345 nm.



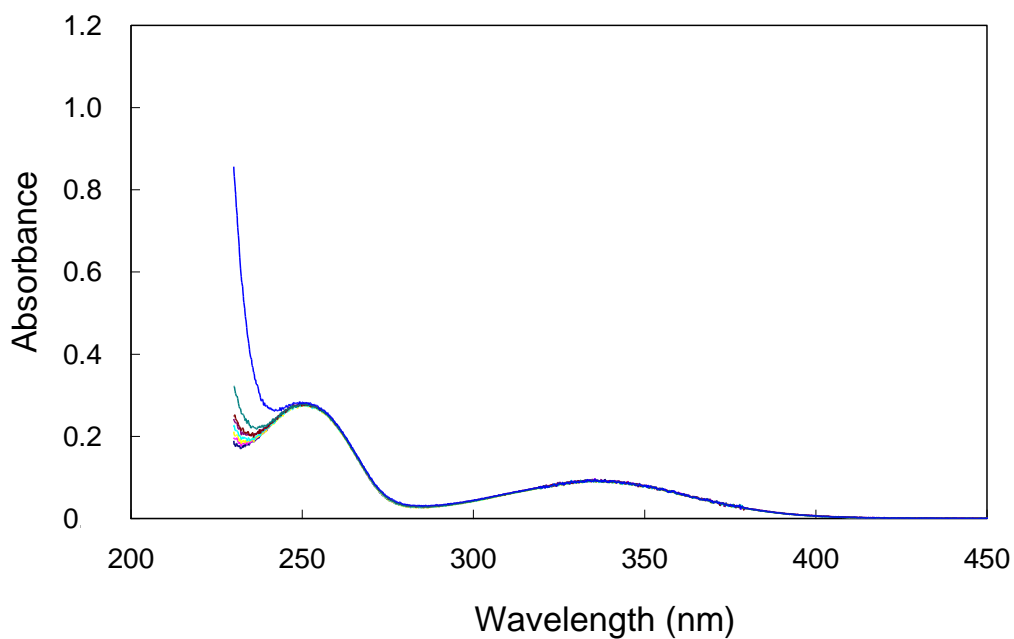


図 3-67. スルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の (TBA)Br による UV スペクトル滴定. (TBA)Br/スルホンアミド **14** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

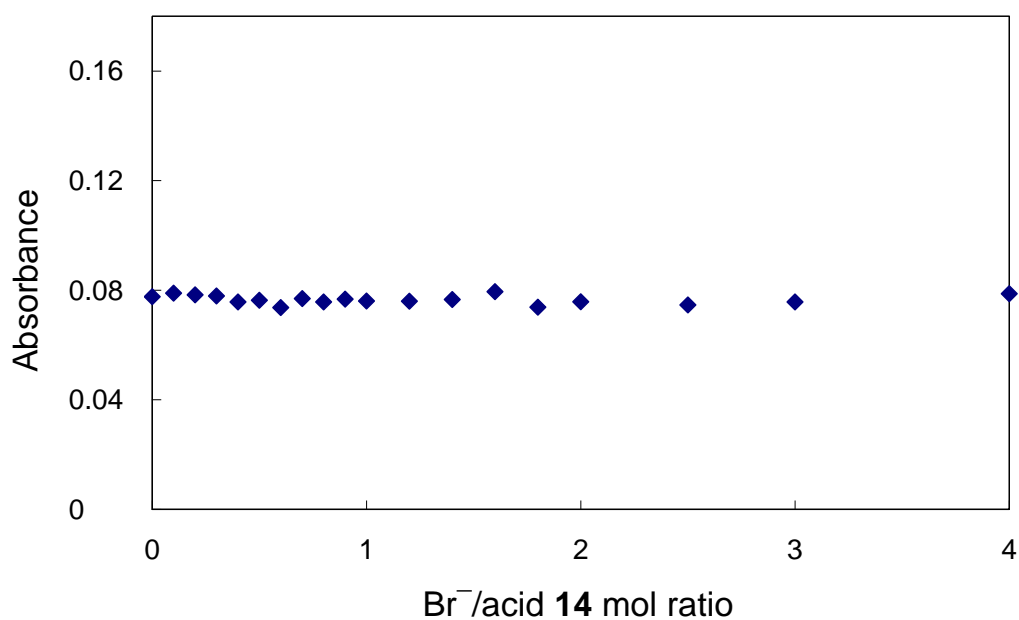


図 3-68. 320 nm でモニターしたスルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の (TBA)Br による UV スペクトル滴定曲線.

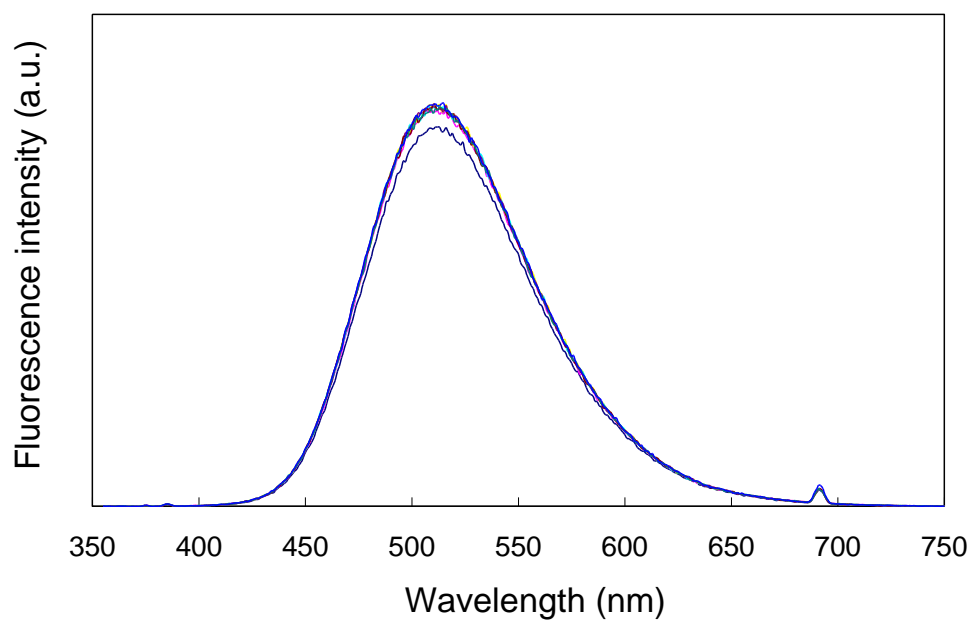


図 3-69. スルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の (TBA)Br による  
 蛍光スペクトル滴定. (TBA)Br/スルホンアミド **14** の濃度比, 0 (—),  
 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), およ  
 び 10 (—). 励起波長: 345 nm.

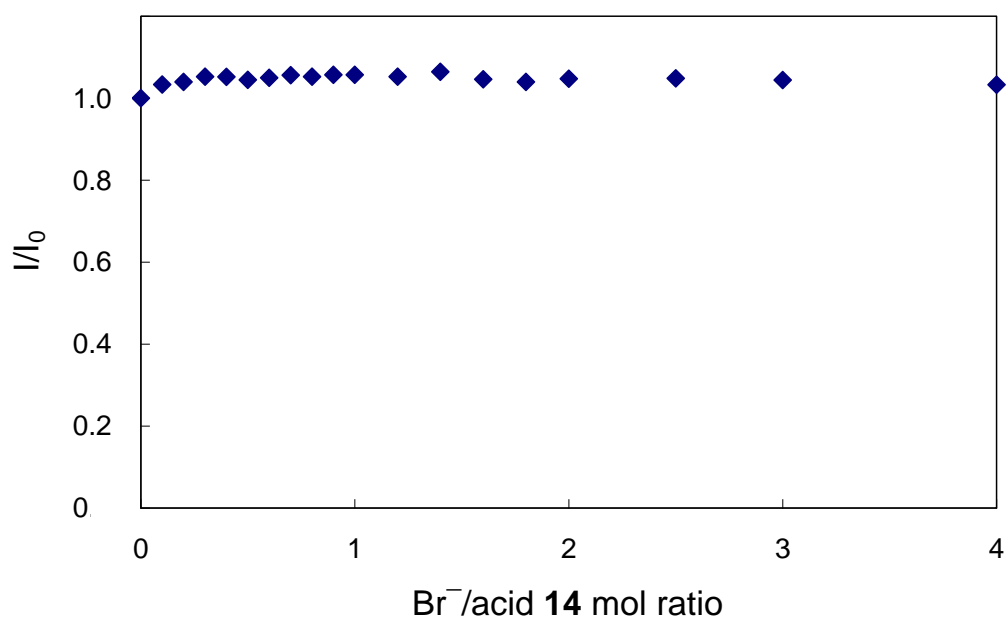


図 3-70. 511 nm でモニターしたスルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  
 $\text{CH}_3\text{CN}$ )の (TBA)Br による蛍光スペクトル滴定曲線. 励起波長: 345 nm.

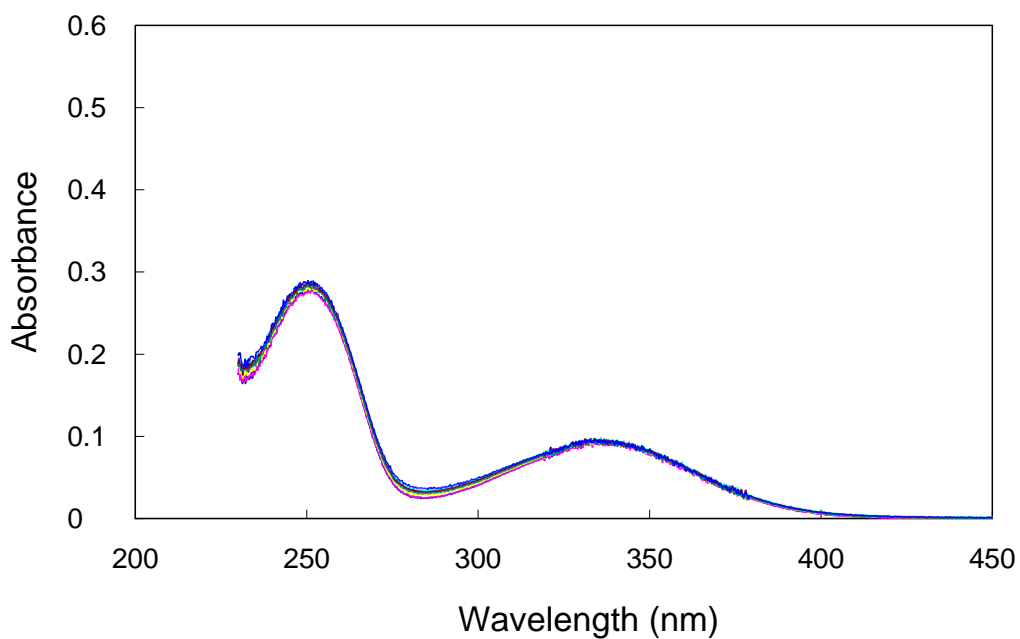


図 3-71. スルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{PF}_6$  による UV スペクトル滴定.  $(\text{TBA})\text{PF}_6$ /スルホンアミド **14** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

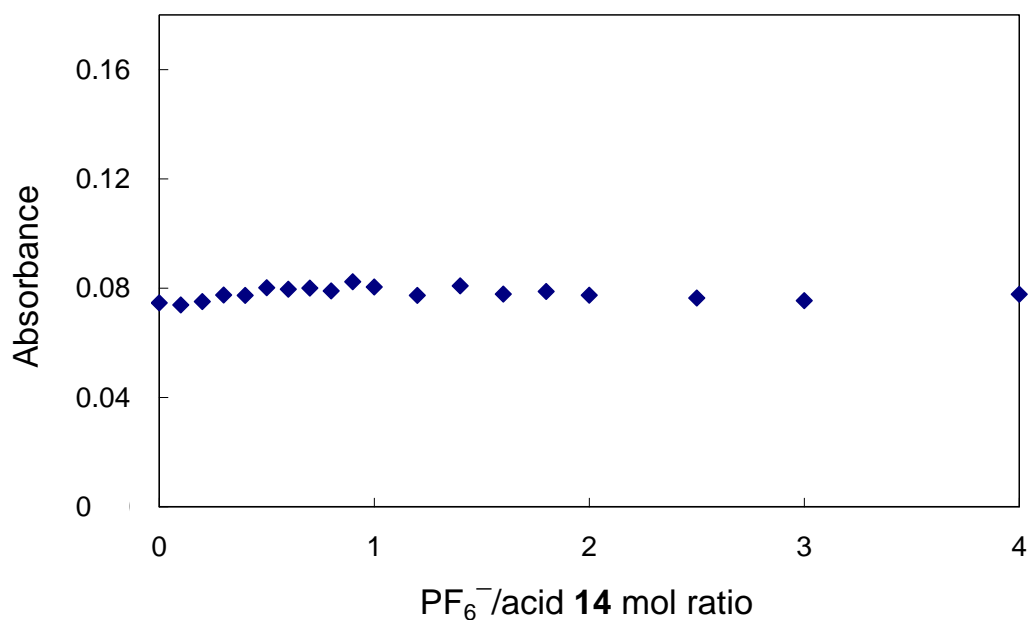


図 3-72. 320 nm でモニターしたスルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{PF}_6$  による UV スペクトル滴定曲線.

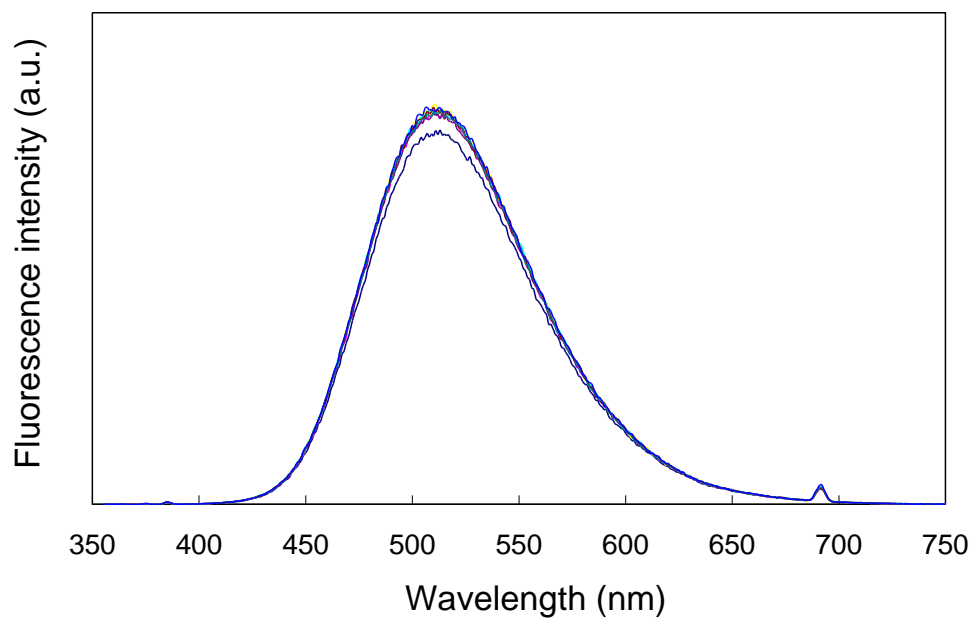


図 3-73. スルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{PF}_6$  による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})\text{PF}_6$ /スルホンアミド **14** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 345 nm.

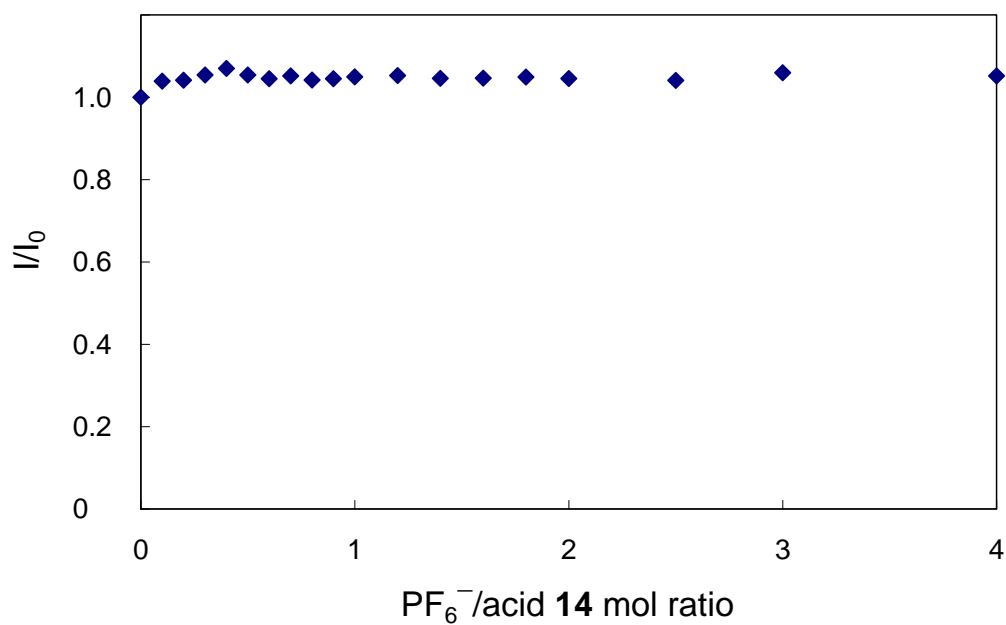


図 3-74. 511 nm でモニターしたスルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{PF}_6$  による蛍光スペクトル滴定曲線. 励起波長: 345 nm.

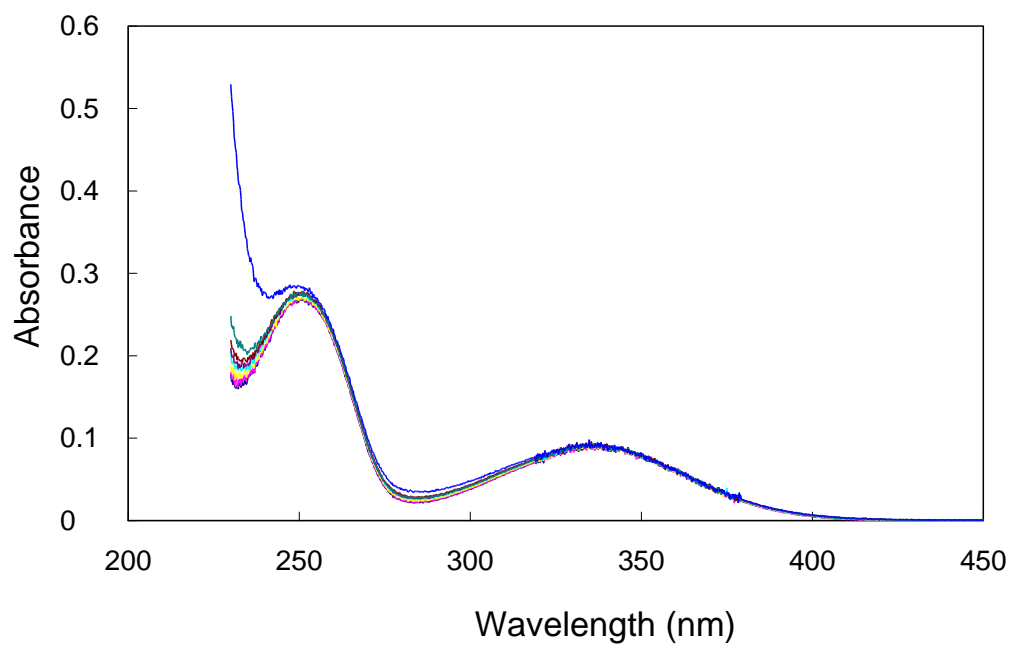


図 3-75. スルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{NO}_3$  による UV スペクトル滴定.  $(\text{TBA})\text{NO}_3$ /スルホンアミド **14** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

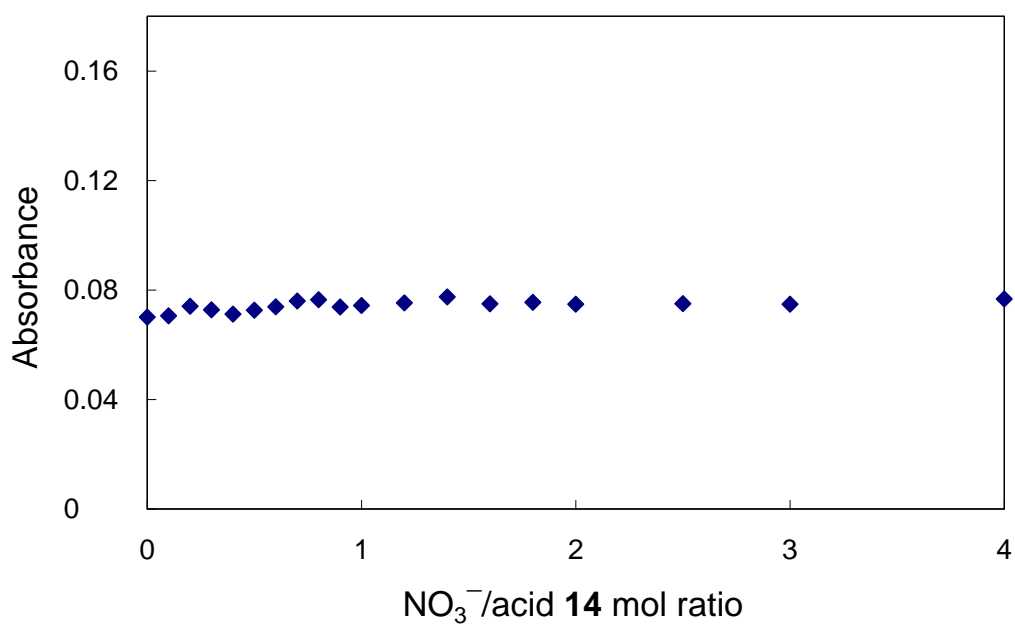


図 3-76. 320 nm でモニターしたスルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{NO}_3$  による UV スペクトル滴定曲線.

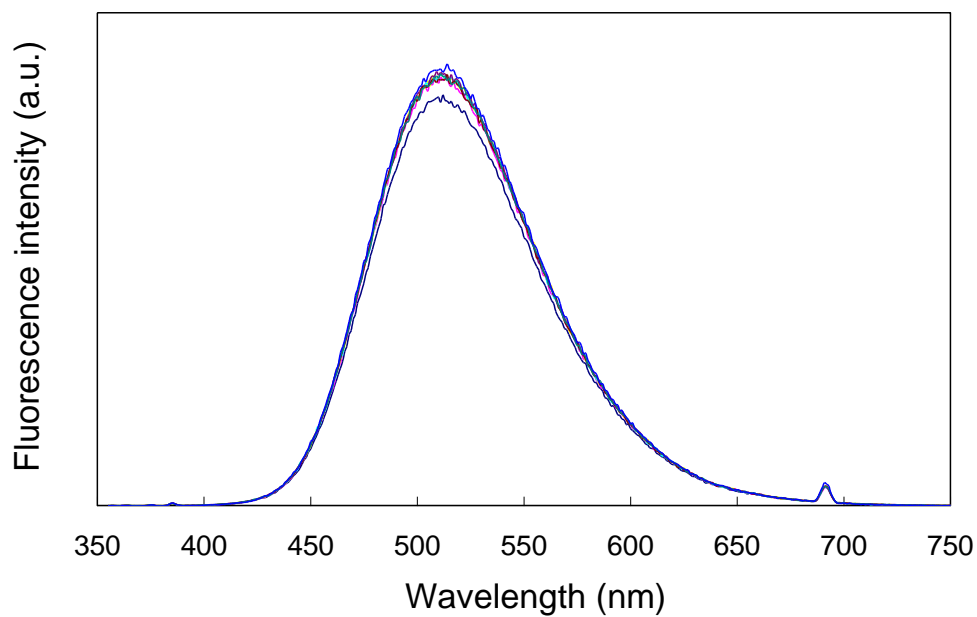


図 3-77. スルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{NO}_3$  による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})\text{NO}_3$ /スルホンアミド **14** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—), 励起波長: 345 nm.

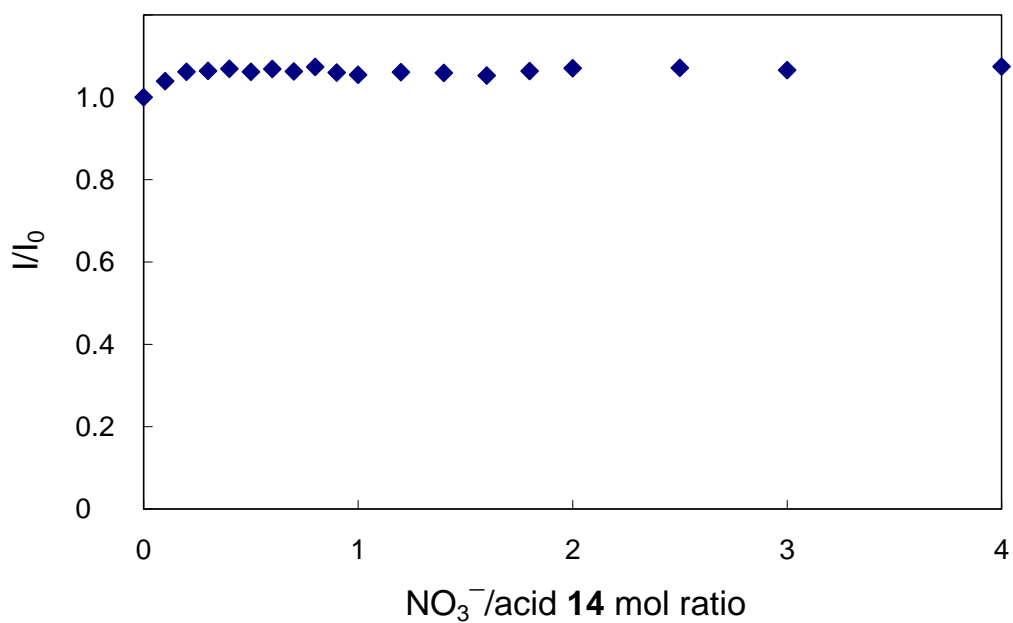


図 3-78. 511 nm でモニターしたスルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{NO}_3$  による蛍光スペクトル滴定曲線. 励起波長: 345 nm.

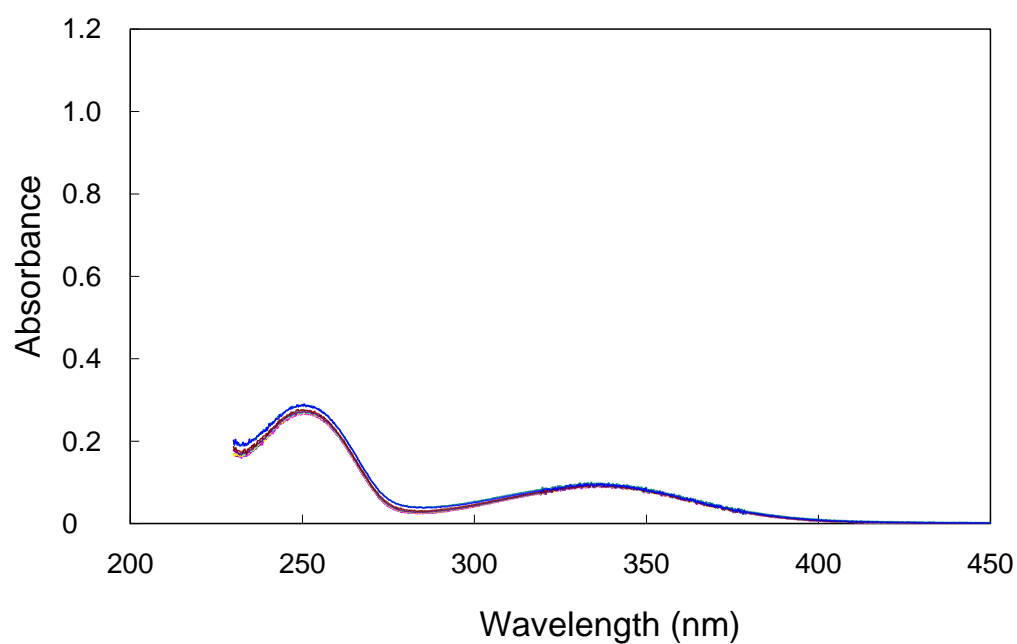


図 3-79. スルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{BF}_4$  による UV スペクトル滴定.  $(\text{TBA})\text{BF}_4$ /スルホンアミド **14** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

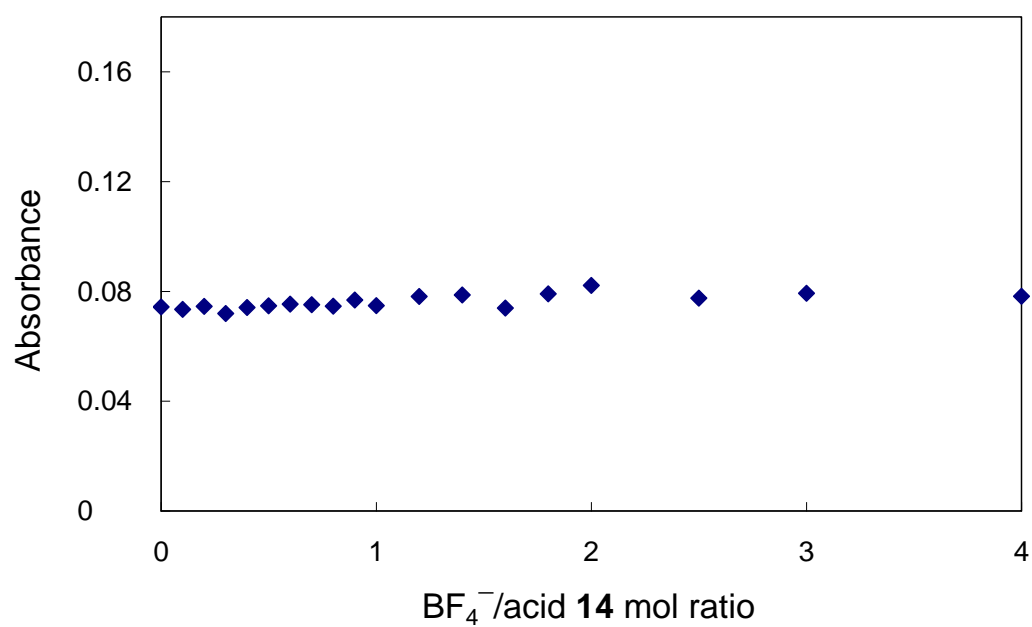


図 3-80. 320 nm でモニターしたスルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{BF}_4$  による UV スペクトル滴定曲線.

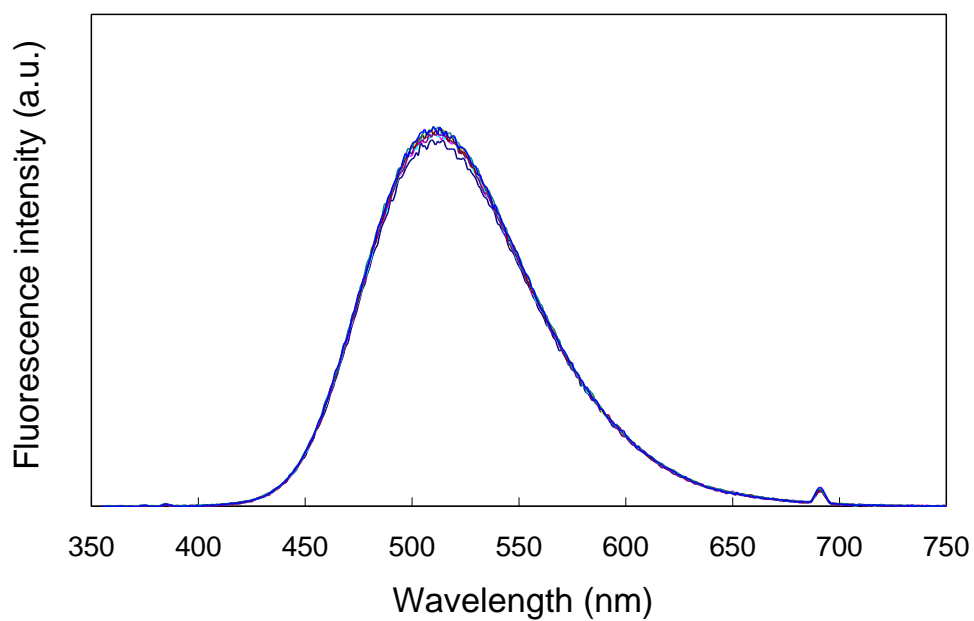


図 3-81. スルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{BF}_4$  による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})\text{BF}_4$ /スルホンアミド **14** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 345 nm.

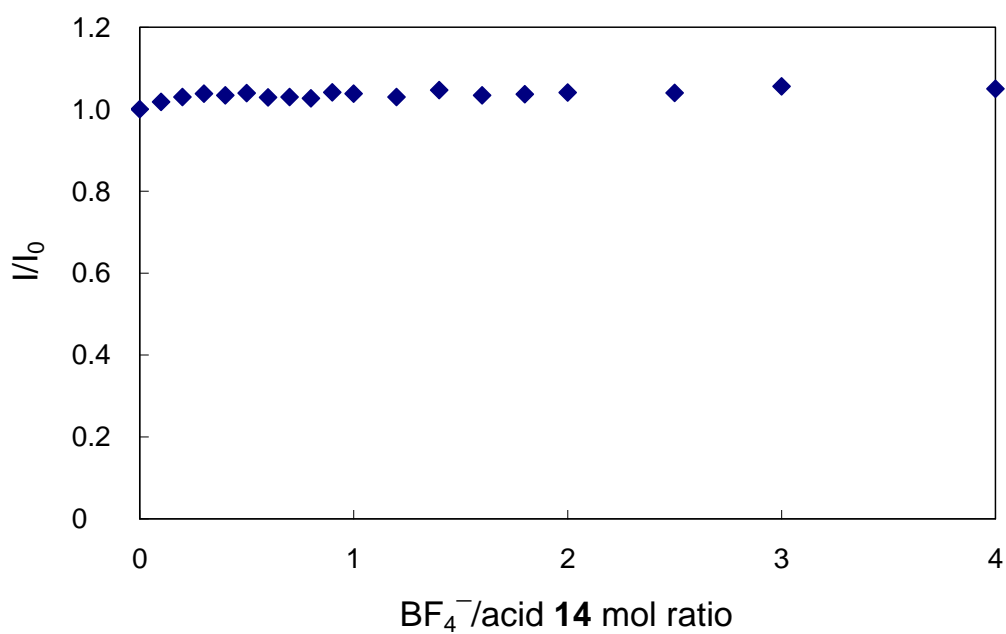


図 3-82. 511 nm でモニターしたスルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{BF}_4$  による蛍光スペクトル滴定曲線. 励起波長: 345 nm.



### 3-3-2 スルホンアミド **14** の各種アニオンとの相互作用による蛍光スペクトル変化

スルホンアミド **14** の各種アニオンによる UV および蛍光スペクトル滴定の滴定曲線を 1 つの図にまとめると、それぞれ図 3-83 および図 3-84 となる。これらの図からわかるように、スルホンアミド **14** と各種アニオンの相互作用によって滴定曲線が大きく変化したのは  $\text{HPO}_4^{2-}$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  の 2 種であった。その他、 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{BF}_4^-$  による滴定ではほとんどスペクトルの変化はなかった。これは、スルホンアミド **14** の共役塩基の塩基性が強く、水素を引き抜くことができなかったためであると考えられる。すなわち、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  や  $\text{Cl}^-$  など一価で比較的弱い塩基性のアニオンではスルホンアミド **14** と水素結合は可能であるがスルホンアミド **14** の共役塩基の塩基性が強いいため、スルホンアミド基を負電荷にすることができなかったと考えられる。一方、 $\text{HPO}_4^{2-}$  や  $\text{SO}_4^{2-}$  ではその 2 価の電荷によりスルホンアミド **14** に負電荷を誘発することができたと考えられる。また、 $\text{SO}_4^{2-}$  による蛍光スペクトル滴定曲線は S 字応答を示した。これは、第 2 章 2-6-2 で示したようにスルホンアミド **14** と  $\text{SO}_4^{2-}$  が 2:1・1:1 逐次ヘテロ会合現象を起こしていると考えられる。このようにアニオン種によりそれぞれ応答曲線が異なった。また、このスルホンアミド **14** は緑色領域 450 nm～650 nm に発光がある。そこで、スルホンアミド **14** とアニオンの相互作用の違いを緑色蛍光の発光度合いの差として実際に肉眼で観察できると考えた。

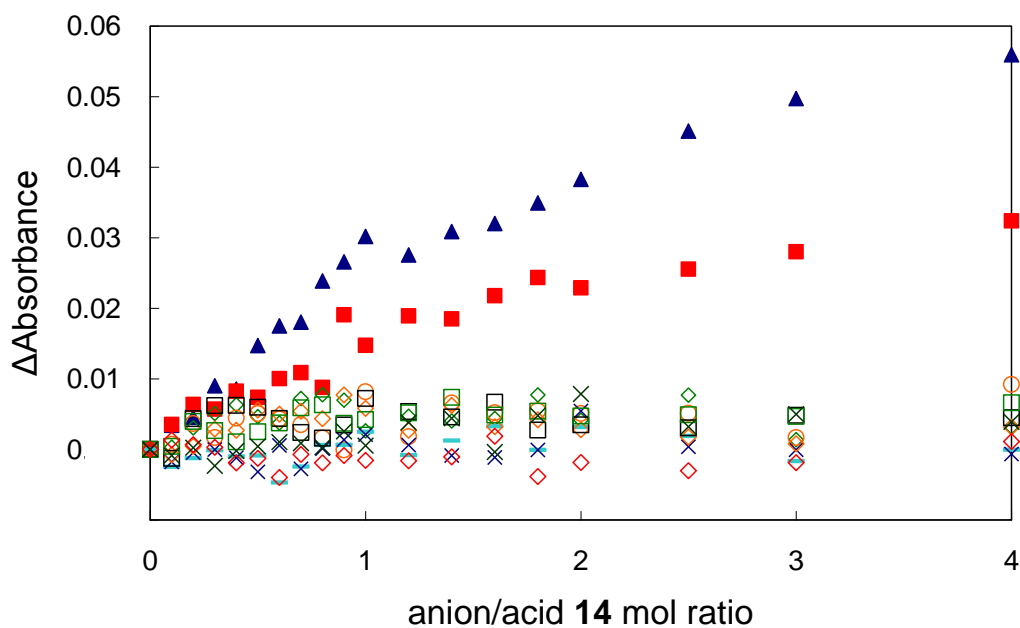


図 3-83. 320 nm でモニターしたスルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の各種アニオンによる UV スペクトル滴定曲線.  $\text{HPO}_4^{2-}$  ( $\blacktriangle$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\blacksquare$ ),  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  ( $\diamond$ ),  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ( $\circ$ ),  $\text{HSO}_4^-$  ( $\square$ ),  $\text{ClO}_4^-$  ( $\times$ ),  $\text{Br}^-$  ( $\diamond$ ),  $\text{PF}_6^-$  ( $\diamond$ ),  $\text{NO}_3^-$  ( $\square$ ),  $\text{Cl}^-$  ( $-$ ) および,  $\text{BF}_4^-$  ( $\times$ ).

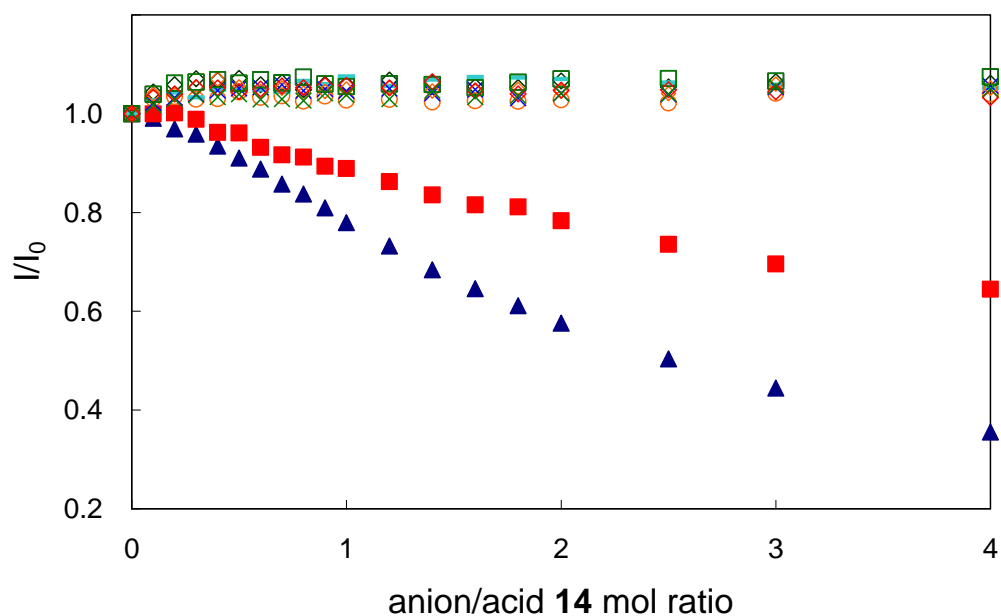


図 3-84. 511 nm でモニターしたスルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の各種アニオンによる蛍光スペクトル滴定曲線.  $\text{HPO}_4^{2-}$  ( $\blacktriangle$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\blacksquare$ ),  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  ( $\diamond$ ),  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ( $\circ$ ),  $\text{HSO}_4^-$  ( $\square$ ),  $\text{ClO}_4^-$  ( $\times$ ),  $\text{Br}^-$  ( $\diamond$ ),  $\text{PF}_6^-$  ( $\diamond$ ),  $\text{NO}_3^-$  ( $\square$ ),  $\text{Cl}^-$  ( $-$ ) および,  $\text{BF}_4^-$  ( $\times$ ). 励起波長: 345 nm

### 3-3-3 スルホンアミド **14** の各種アニオンによる蛍光消光

実際にスルホンアミド **14** のアセトニトリル溶液に  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$  をアニオン/スルホンアミドの濃度比 1 と 2 で混合したときの蛍光をそれぞれ観察した。まず、スルホンアミド **14** のアセトニトリル溶液 ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L) を 365 nm の紫外光で励起したところ、緑色の蛍光が見られた。蛍光滴定の結果からスルホンアミド **14** との相互作用がほとんどないと考えられる  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  が等モル存在しても、肉眼で見る発光強度にはほとんど差はなかった。しかし、蛍光滴定で大きな強度減少を示した  $\text{SO}_4^{2-}$  や  $\text{HPO}_4^{2-}$  ではわずかに強度減少が観測された (図 3-85)。さらにアニオンをスルホンアミド **14** に対し 2 倍モル量にすると、 $\text{SO}_4^{2-}$  や  $\text{HPO}_4^{2-}$  ではその変化は少し大きくなった (図 3-86)。このようにスルホンアミド **14** の緑色蛍光を用いてアニオン種の違いをその緑色蛍光の発光度合いの差として識別することに成功した。

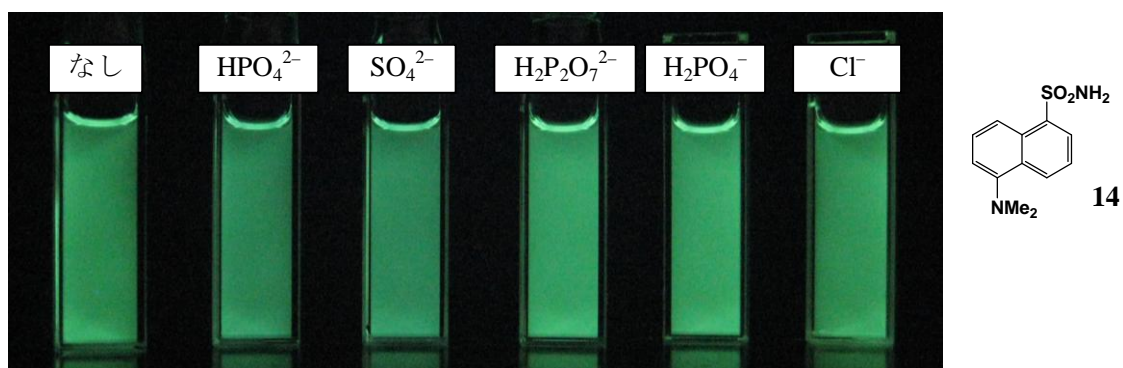


図 3-85. スルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) に等モル量の各種 TBA 塩を加えたときの蛍光消光. 励起波長: 365 nm.

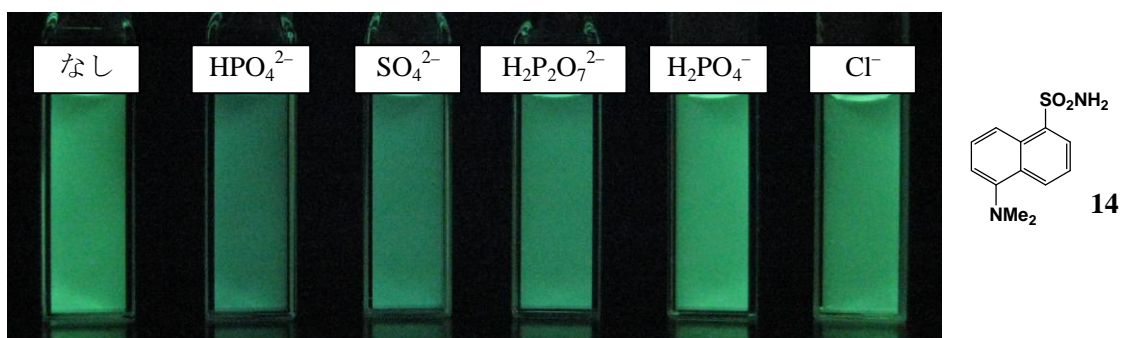


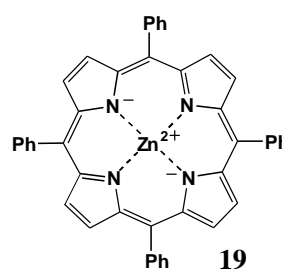
図 3-86. スルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) に 2 倍モル量の各種 TBA 塩を加えたときの蛍光消光. 励起波長: 365 nm.

### 3-4 テトラフェニルポルフィリン亜鉛(II)錯体 (19)によるアニオン認識

最後に、カルボン酸誘導体やスルホンアミド誘導体とは異なる相互作用でアニオンを認識する方法として金属イオンへの配位を駆動力とするアニオン認識を考えた。ここでは大きな共役系を有し、また、様々な金属錯体となるテトラフェニルポルフィリンに着眼した。さらに、ポルフィリン錯体の特徴として赤色領域を吸収する Q 帯、と 400 nm 付近を吸収するソーレー帯がある。そのため、蛍光色変化だけではなく色の変化としてもアニオンを識別できると考えた。また、類縁体である拡張ポルフィリン自体はアニオン認識能を有することも知られている<sup>11)</sup>。予備的に、ポルフィリンやテトラフェニルポルフィリン鉄錯体およびテトラフェニルポルフィリンニッケル錯体を用いることを検討したが、これらは溶媒であるアセトニトリルに対し溶解性が極めて低くかった。そこで、アセトニトリルに易溶なテトラフェニルポルフィリン亜鉛(II)錯体 (19)を選択した。このポルフィリン亜鉛(II)錯体は、ピリジン類が配位することが知られており超分子が形成可能であることは知られている<sup>12)</sup>。そのため、アニオンとも配位することが可能性であると考えられる。まず、ポルフィリン亜鉛(II)錯体 19 とアニオンとの相互作用を確かめるため、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{Cl}^-$ による UV-vis および蛍光スペクトル滴定をおこなった。

#### 3-4-1 ポルフィリン亜鉛(II)錯体 19 の UV-vis および蛍光スペクトル

ポルフィリン亜鉛(II)錯体 19 ( $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L)のアセトニトリル溶液は 420 nm, 555 nm, 596 nm に吸収極大をもち、各波長でのモル吸光係数  $\epsilon$  はそれぞれ 560,000, 16,500, 6,500 L/(mol·cm) であった (図 3-87)。また、この溶液を 420 nm の可視光で励起す



ると 603nm, 657nm に発光極大をもつ蛍光を示した (図 3-88)。ポルフィリン亜鉛(II)錯体 19 の濃度を  $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L とし各種アニオンによるスペクトル滴定をおこなった。

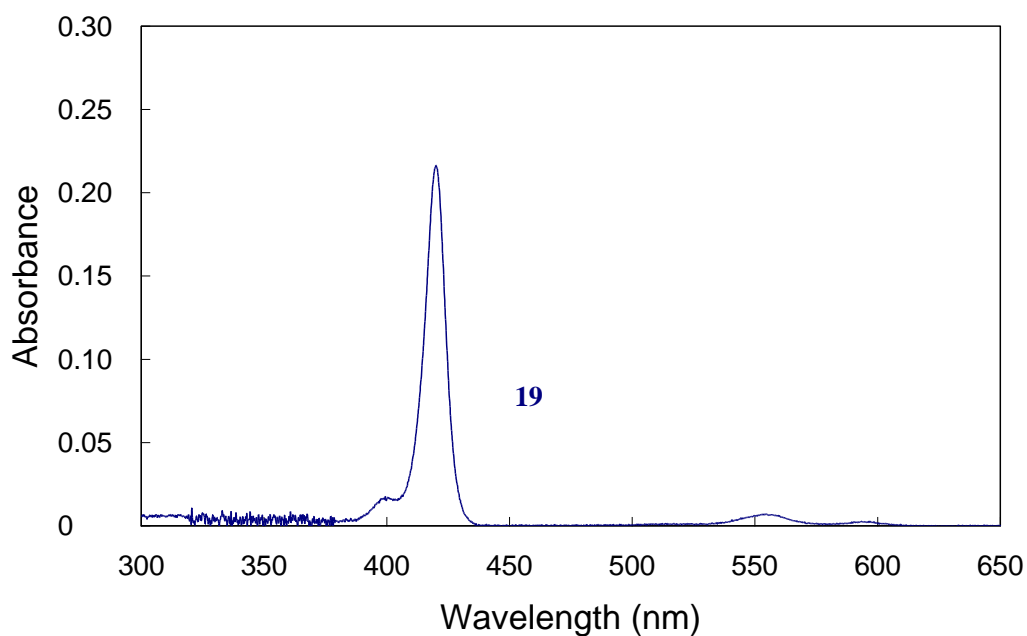


図 3-87. ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** ( $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L) アセトニトリル溶液の UV-vis スペクトル.

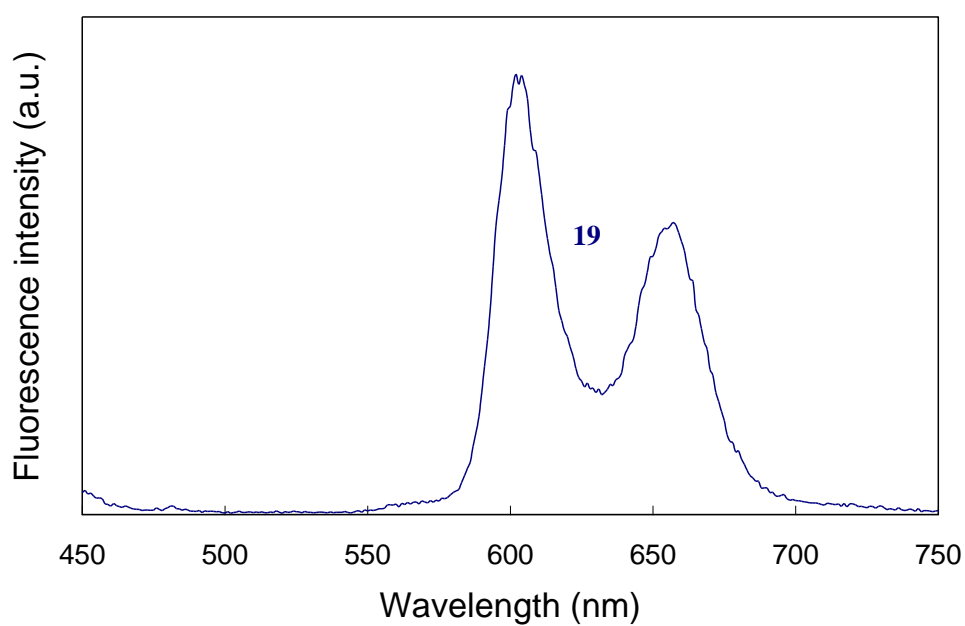


図 3-88. ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** ( $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L) アセトニトリル溶液の蛍光スペクトル. 励起波長: 420 nm.

### 3-4-2 ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の各種アニオンによる UV-vis および蛍光スペクトル滴定

#### 3-4-2-1 ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の $\text{HPO}_4^{2-}$ による UV-vis および蛍光スペクトル滴定

塩基性の強い 2 価のアニオンである  $\text{HPO}_4^{2-}$  による UV-vis および蛍光スペクトル滴定を行った。3-4 で言及したように、ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** アセトニトリル溶液は 420 nm, 555 nm, 596 nm に吸収極大をもつ吸収スペクトルを示すが、 $\text{HPO}_4^{2-}$  を加えてもアニオン/ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の濃度比 2 までほとんど吸収スペクトルに変化はなかった。さらにアニオンを加えると、濃度比 2 から吸収スペクトルはわずかながら変化した (図 3-89)。このときの吸収スペクトルの 420 nm の吸光度変化をアニオン/ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の濃度比に対しプロットしたところ、濃度比 2 まで吸光度変化はなく、さらにアニオンを加えると、濃度比 2 から吸光度は徐々に減少した (図 3-90)。しかし、全体の減少量は非常に少なかった。

一方、ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** は 420 nm の可視光で励起すると 603nm および 657nm に発光極大をもつ発光スペクトルを示す。これに  $\text{HPO}_4^{2-}$  を加えてもほとんど発光強度の変化はなかった (図 3-91)。このときの 603 nm の発光強度を基準にした発光強度比 ( $I/I_0$ ) をアニオン/ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の濃度比に対しプロットしたところ、発光強度は多少の減少は見られるものの、ほとんど変化はなかった (図 3-92)。

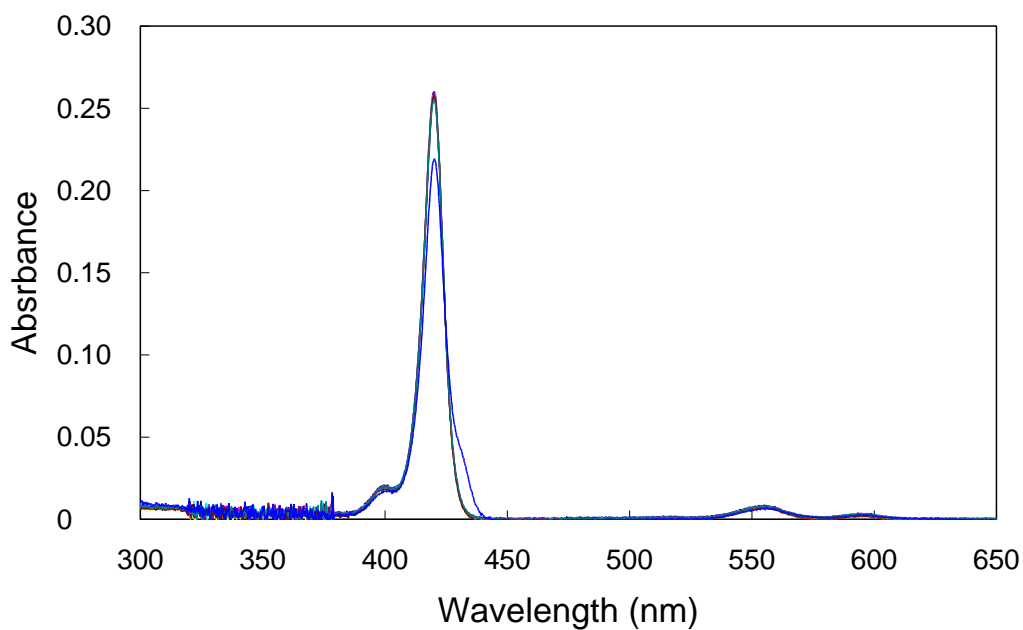


図 3-89. ポルフィリン亜鉛(Ⅱ)錯体 **19** ( $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$ による UV-vis スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$ /ポルフィリン亜鉛(Ⅱ)錯体 **19** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

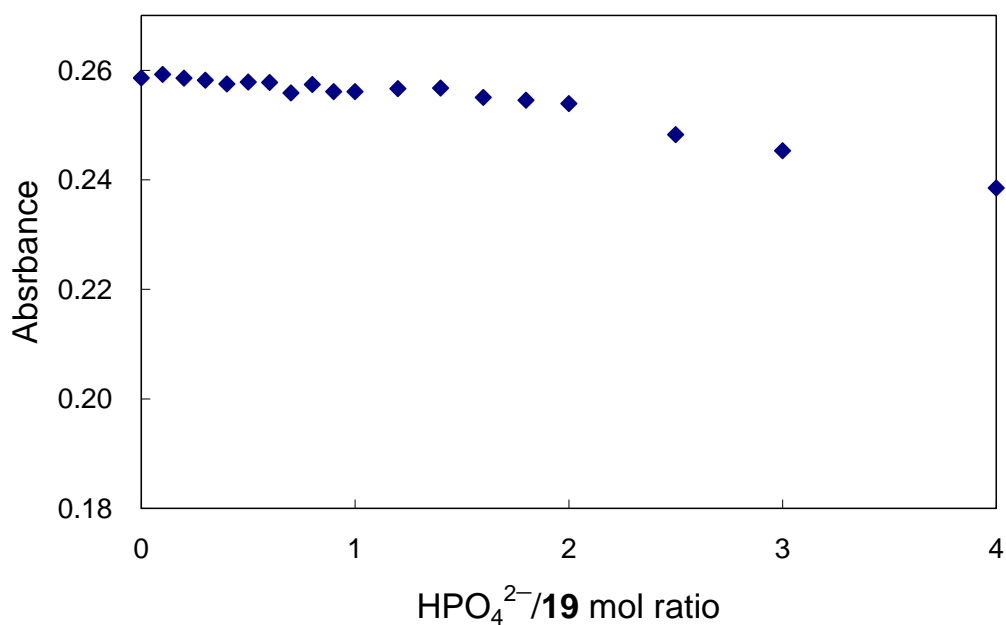


図 3-90. 420 nm でモニターしたポルフィリン亜鉛(Ⅱ)錯体 **19** ( $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$ による UV-vis スペクトル滴定曲線.



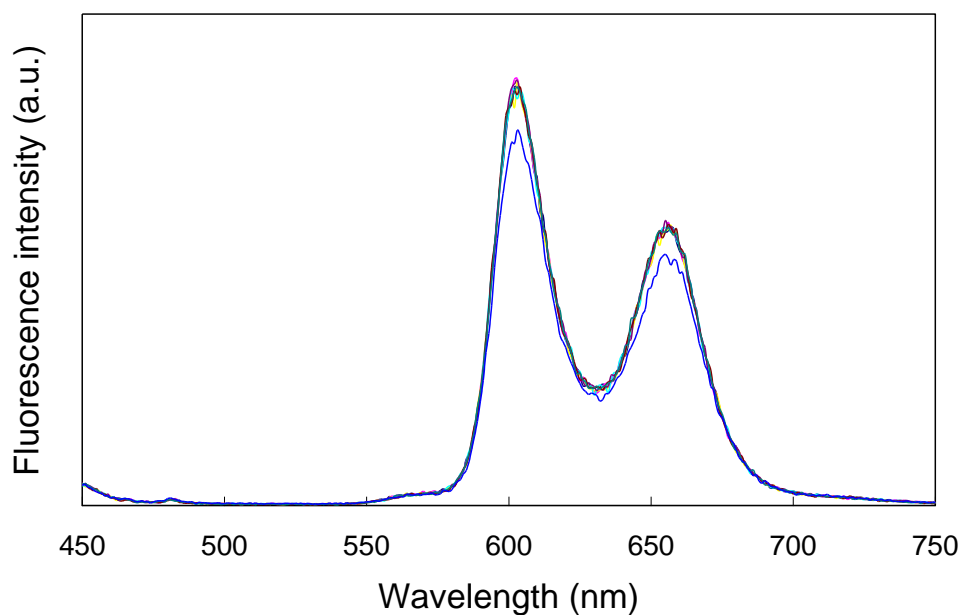


図 3-91. ポルフィリン亜鉛(Ⅱ)錯体 **19** ( $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$ による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$ /ポルフィリン亜鉛(Ⅱ)錯体 **19** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 420 nm.

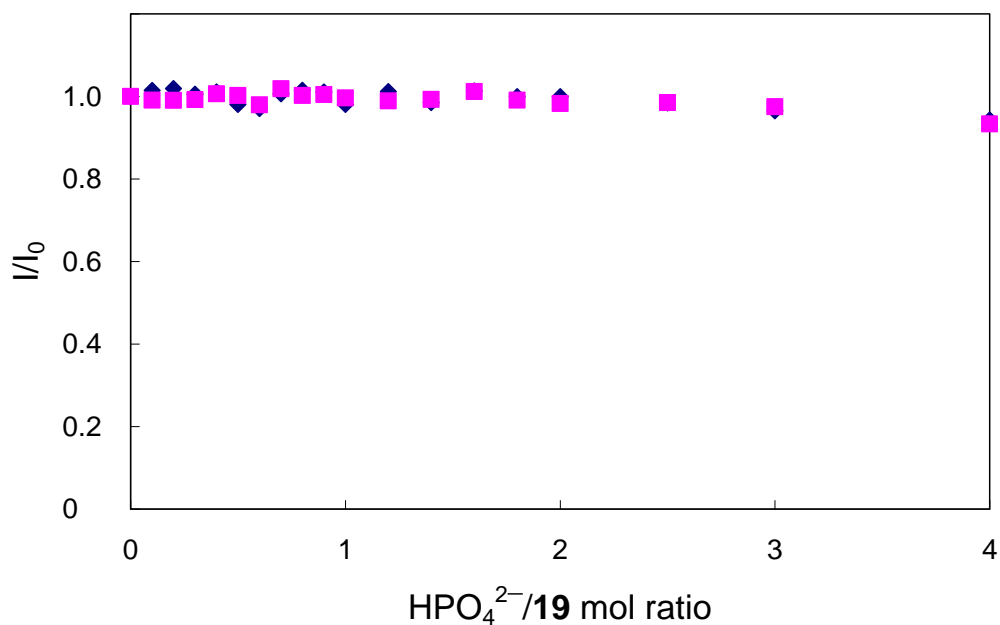


図 3-92. 603 nm (◆)および 657 nm (■)でモニターしたポルフィリン亜鉛(Ⅱ)錯体 **19** ( $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$ による蛍光スペクトル滴定の滴定曲線. 励起波長: 420 nm. 2つのプロットはほぼ重なっている.

### 3-4-2-2 ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の $\text{SO}_4^{2-}$ による UV-vis および蛍光スペクトル滴定

中程度の塩基性で2価のアニオンである  $\text{SO}_4^{2-}$  による UV-vis および蛍光スペクトル滴定を行なった。ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** アセトニトリル溶液に  $\text{SO}_4^{2-}$  を加えてもアニオン/ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の濃度比で2までほとんど吸収スペクトルに変化はなかった。さらにアニオンを加えると、吸収スペクトルはわずかながら変化した (図 3-93)。このときの420 nmの吸光度変化をアニオン/ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の濃度比に対しプロットしたところ、濃度比 2 まで吸光度はほとんど変化がなかった、さらにアニオンを加えると濃度比 2 から吸光度が徐々に減少した (図 3-94)。しかし、全体の減少量は非常に少なかった。

一方、ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** は 420 nm の可視光で励起すると 603nm に発光極大を有する発光スペクトルを示す。これに  $\text{SO}_4^{2-}$  を加えてもほとんど発光強度の変化はなかった (図 3-95)。このときの 603 nm の発光強度を基準にした発光強度比 ( $I/I_0$ ) をアニオン/ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の濃度比に対しプロットしたところ、発光強度比はほとんど変化がなかった (図 3-96)。

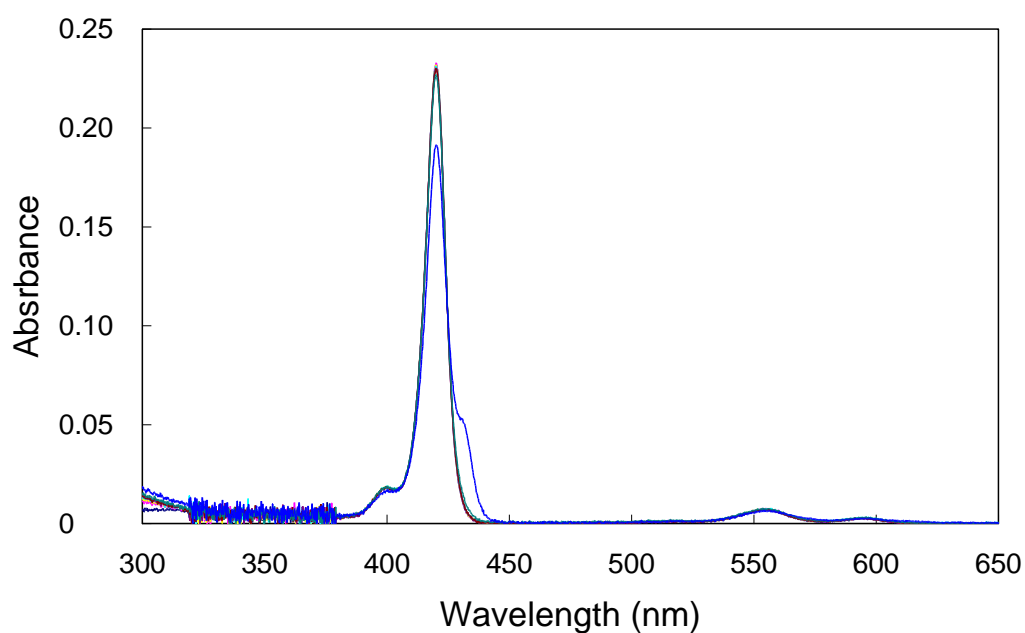


図 3-93. ポルフィリン亜鉛(Ⅱ)錯体 **19** ( $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による UV-vis スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$ /ポルフィリン亜鉛(Ⅱ)錯体 **19** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

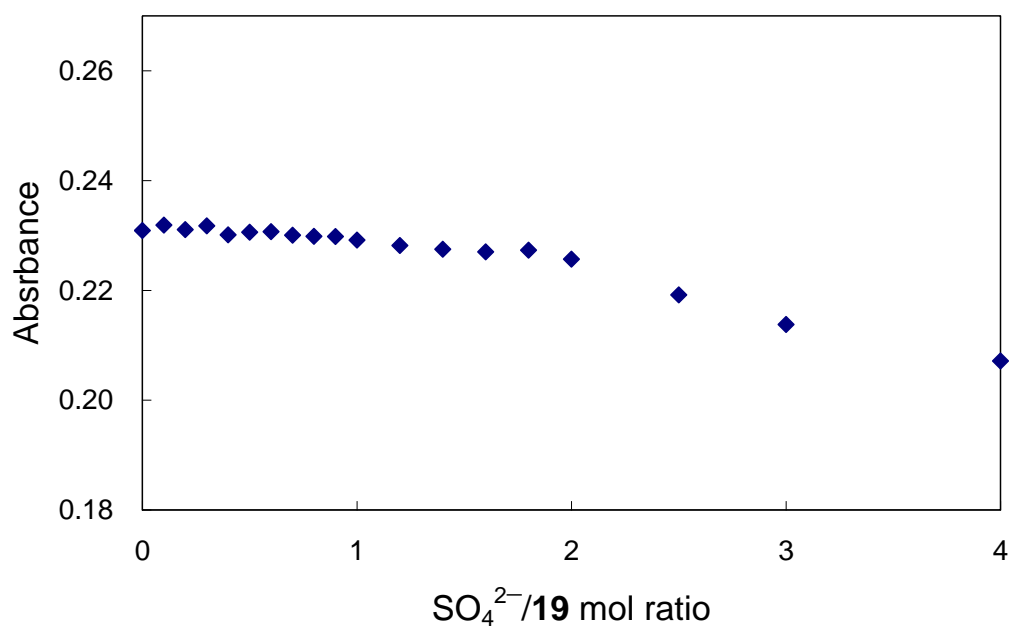


図 3-94. 420 nm でモニターしたポルフィリン亜鉛(Ⅱ)錯体 **19** ( $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による UV-vis スペクトル滴定曲線.

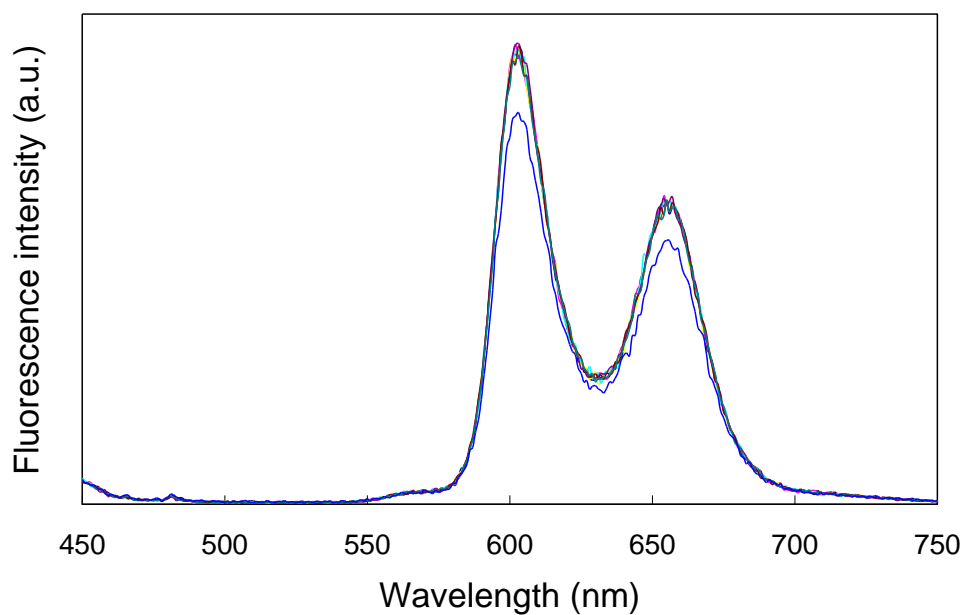


図 3-95. ポルフィリン亜鉛(Ⅱ)錯体 **19** ( $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$ /ポルフィリン亜鉛(Ⅱ)錯体 **19** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 420 nm.

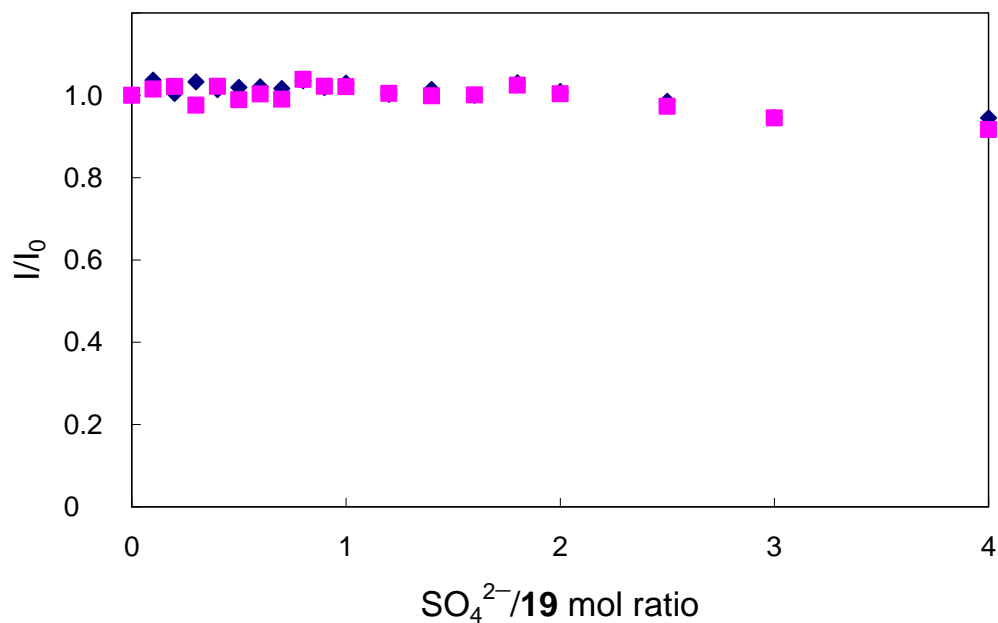


図 3-96. 603 nm (◆)および 657 nm (■)でモニターしたポルフィリン亜鉛(Ⅱ)錯体 **19** ( $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$ による蛍光スペクトル滴定曲線. 励起波長: 420 nm. 2つのプロットはほぼ重なっている.

### 3-4-2-3 ポルフィリン亜鉛(II)錯体 19 の $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ , $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , $\text{Cl}^-$ による UV-vis および蛍光スペクトル滴定

$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  ( $\text{p}K_{\text{b}} = 11.9$ ),  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ( $\text{p}K_{\text{b}} = 11.8$ ),  $\text{Cl}^-$  ( $\text{p}K_{\text{b}} = 20.1$ )による UV-vis および蛍光スペクトル滴定を行なった. その結果, UV-vis および蛍光スペクトルにほとんど変化がなかった (図 3-97~3-108).

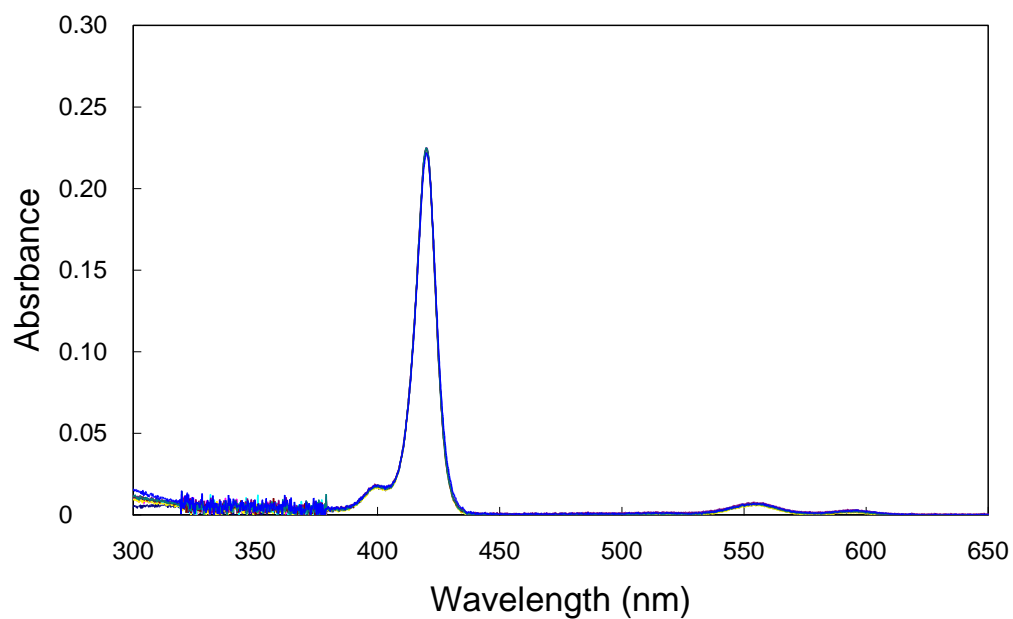


図 3-97. ポルフィリン亜鉛(Ⅱ)錯体 **19** ( $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L, CH<sub>3</sub>CN)の (TBA)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> による UV-vis スペクトル滴定. (TBA)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/ポルフィリン亜鉛(Ⅱ)錯体 **19** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

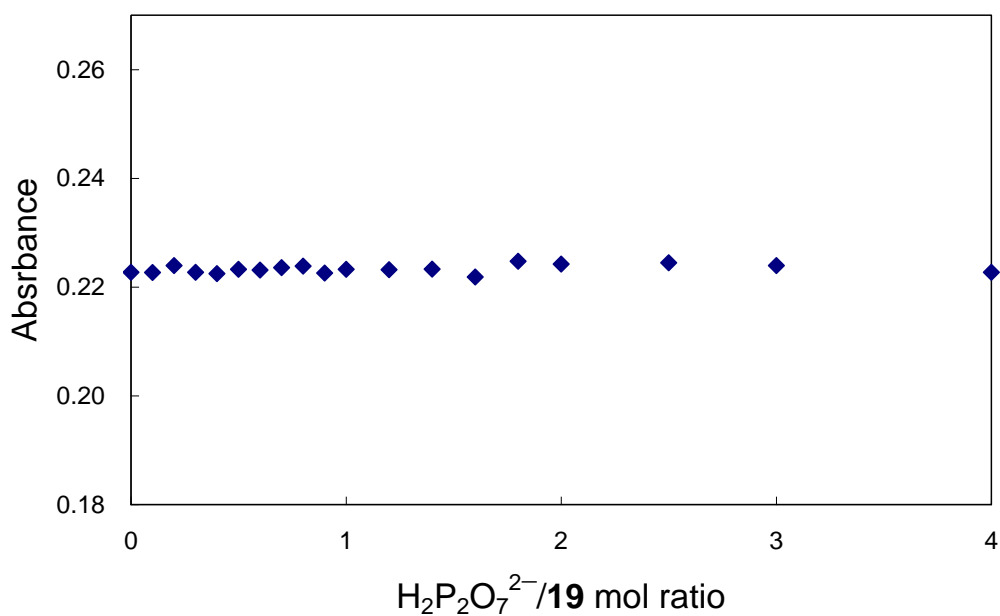


図 3-98. 420 nm でモニターしたポルフィリン亜鉛(Ⅱ)錯体 **19** ( $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L, CH<sub>3</sub>CN)の (TBA)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> による UV-vis スペクトル滴定曲線.

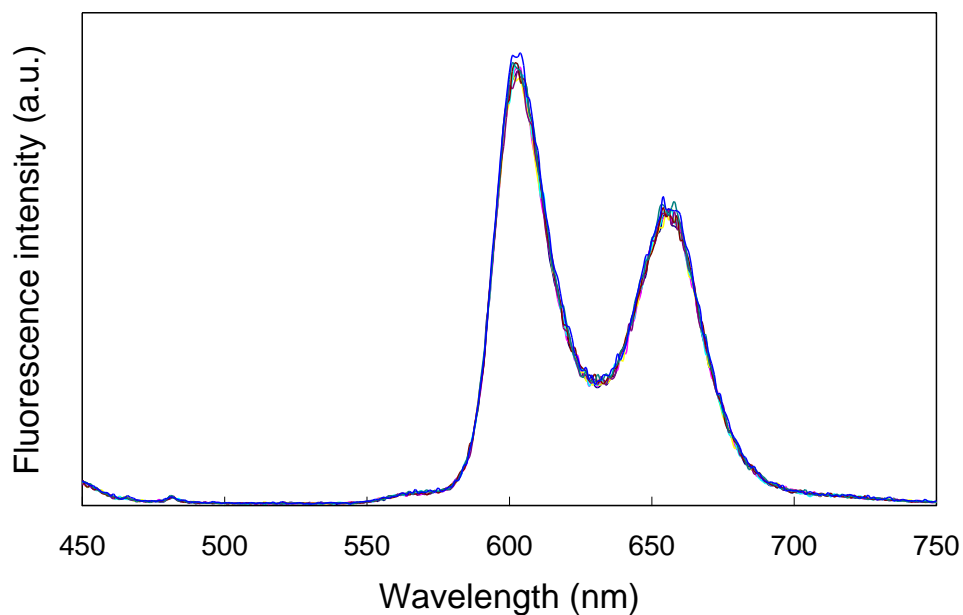


図 3-99. ポルフィリン亜鉛(Ⅱ)錯体 **19** ( $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ /ポルフィリン亜鉛(Ⅱ)錯体 **19** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 420 nm.

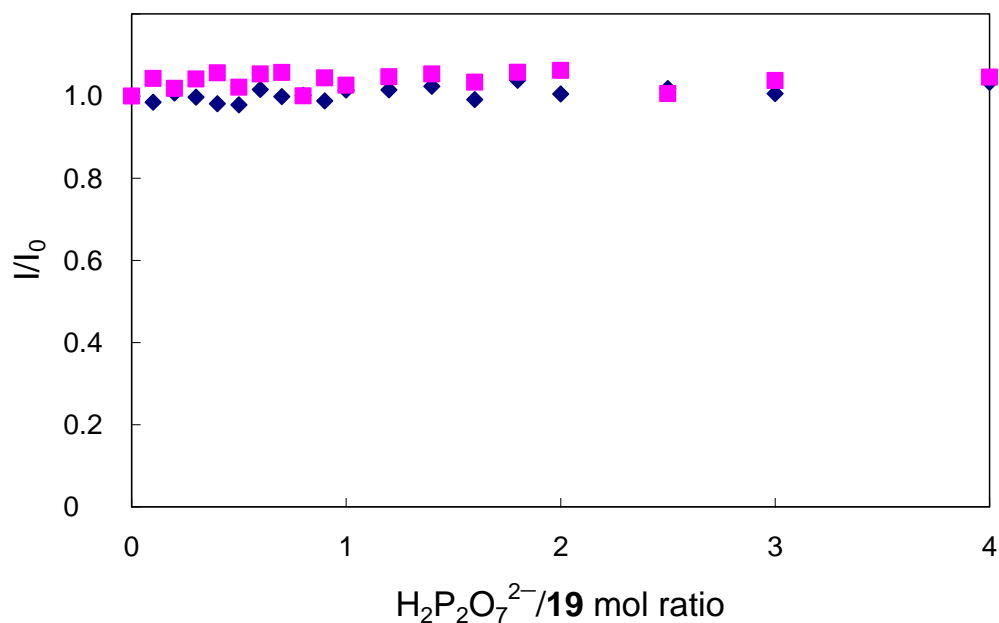


図 3-100. 603 nm (◆)および 657 nm (■)でモニターしたポルフィリン亜鉛(Ⅱ)錯体 **19** ( $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  による蛍光スペクトル滴定の滴定曲線. 励起波長: 420 nm. 2つのプロットはほぼ重なっている.

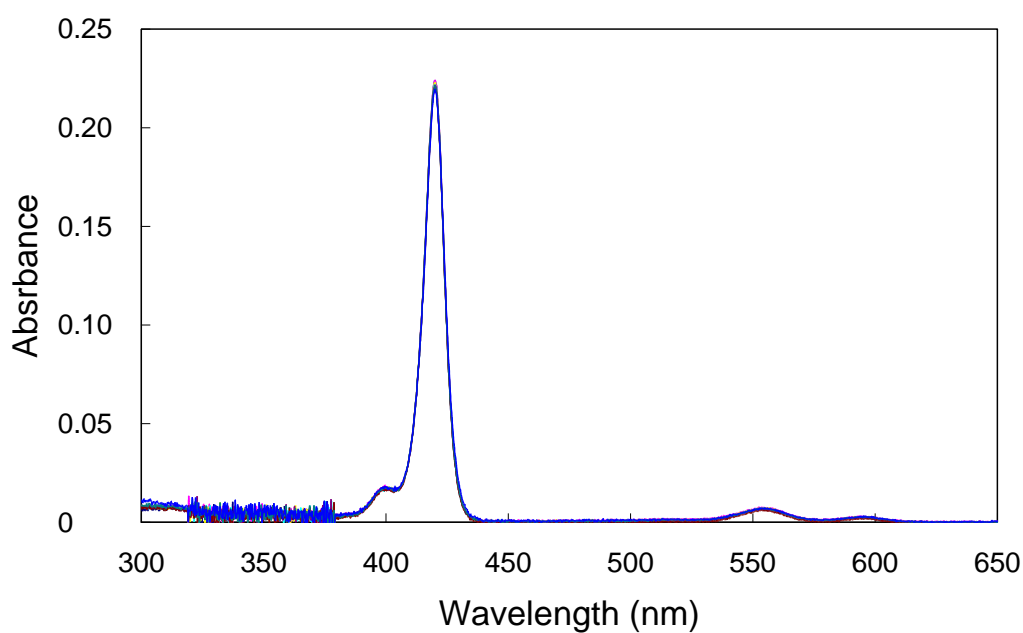


図 3-101. ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** ( $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$  による UV-vis スペクトル滴定.  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$ /ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

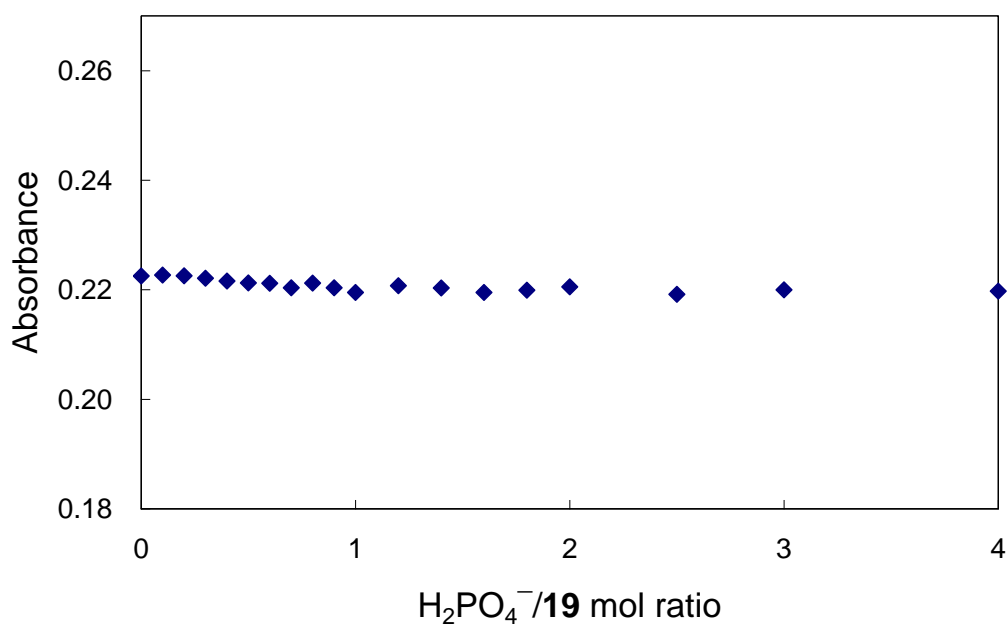


図 3-102. 420 nm でモニターしたポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** ( $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$  による UV-vis スペクトル滴定曲線.



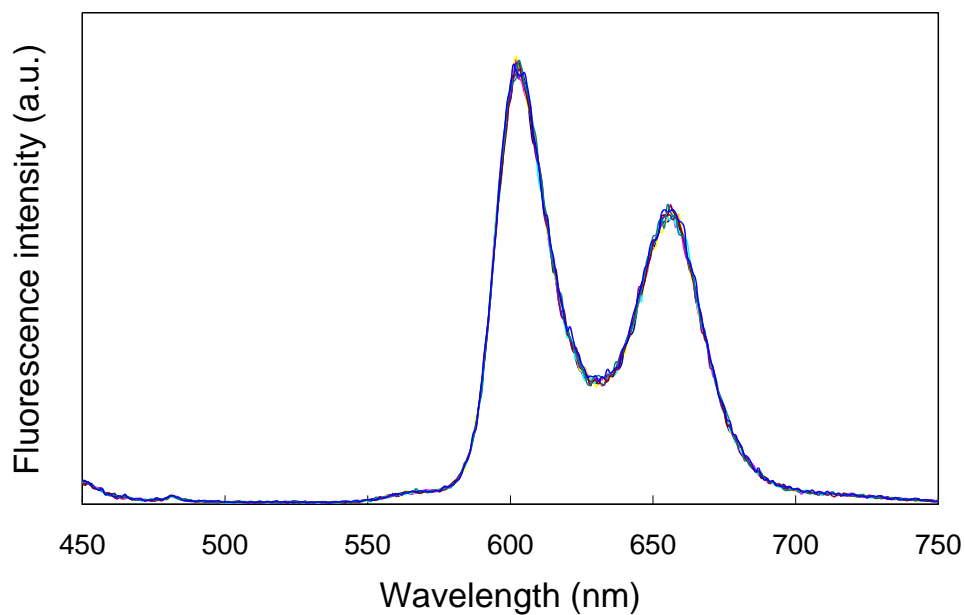


図 3-103. ポルフィリン亜鉛(Ⅱ)錯体 **19** ( $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$ による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$ /ポルフィリン亜鉛(Ⅱ)錯体 **19** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 420 nm

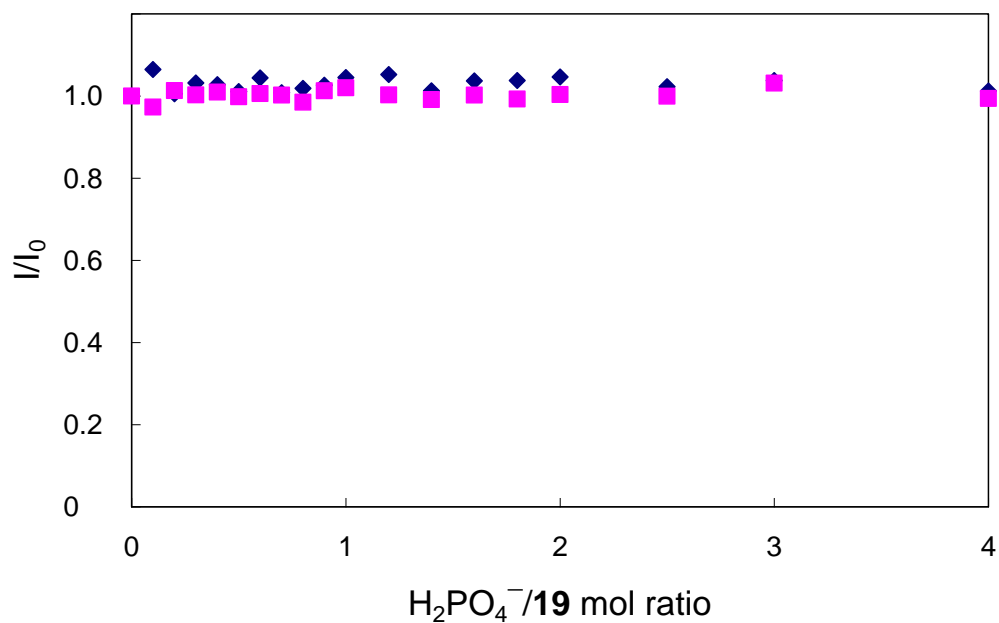


図 3-104. 603 nm (◆)および 657 nm (■)でモニターしたポルフィリン亜鉛(Ⅱ)錯体 **19** ( $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$ による蛍光スペクトル滴定曲線. 励起波長: 420 nm. 2つのプロットはほぼ重なっている.

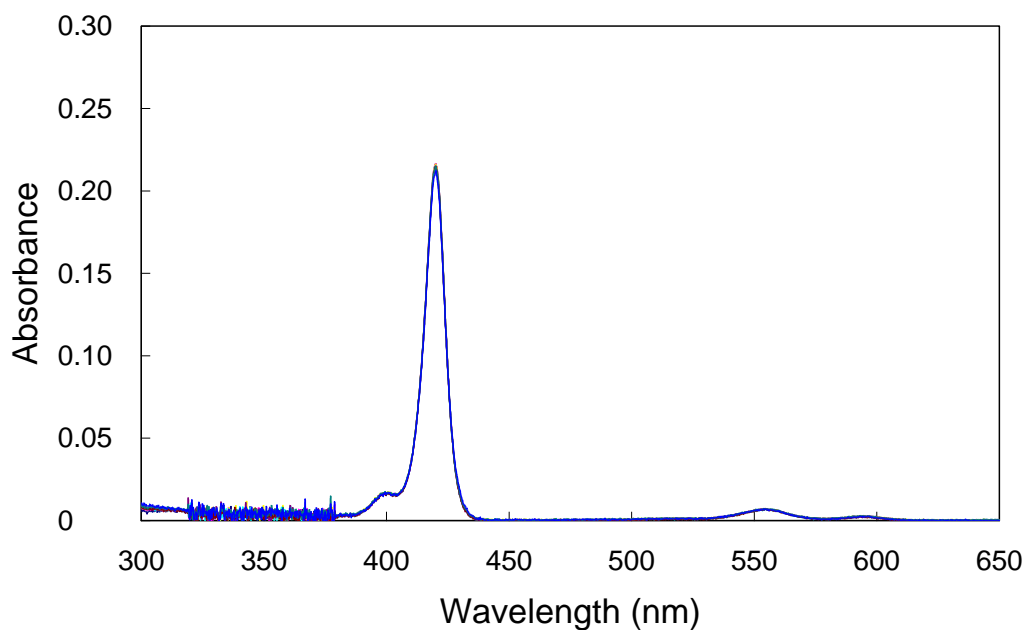


図 3-105. ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** ( $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の (TBA)Cl による UV-vis スペクトル滴定. (TBA)Cl/ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

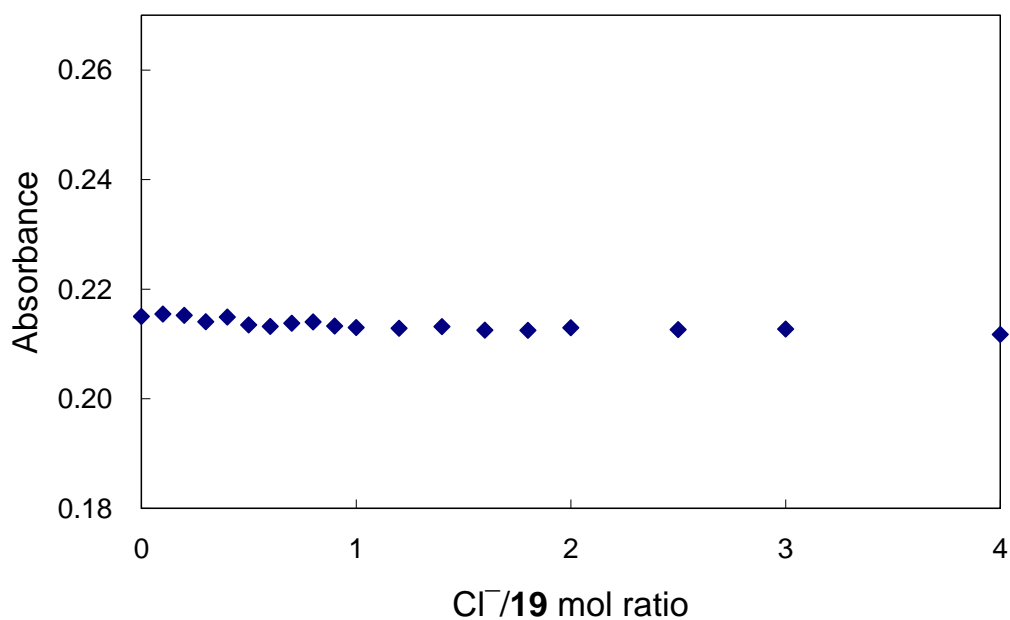


図 3-106. 420 nm でモニターしたポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** ( $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の (TBA)Cl による UV-vis スペクトル滴定曲線.

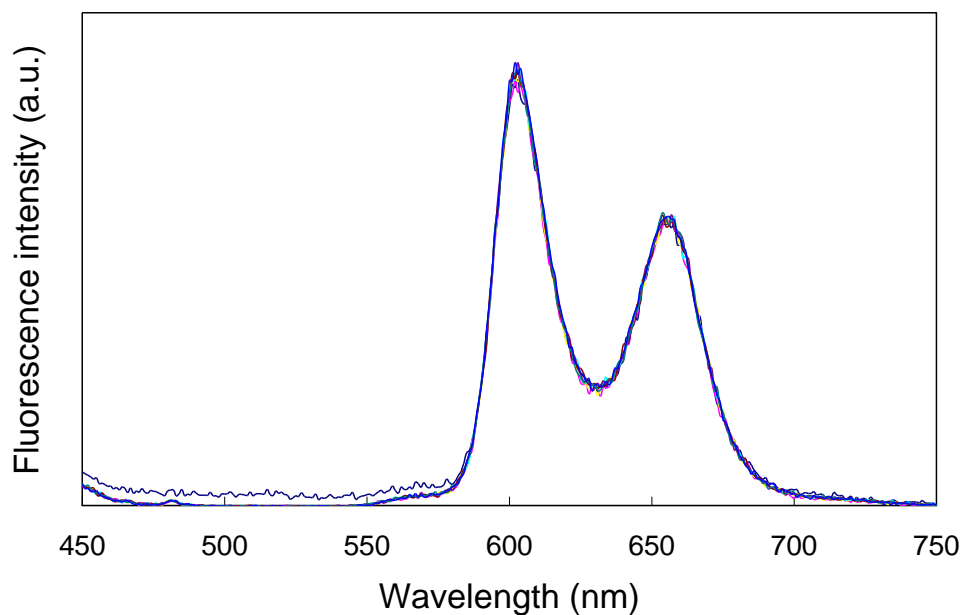


図 3-107. ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** ( $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の (TBA)Cl による蛍光スペクトル滴定. (TBA)Cl/ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 420 nm.

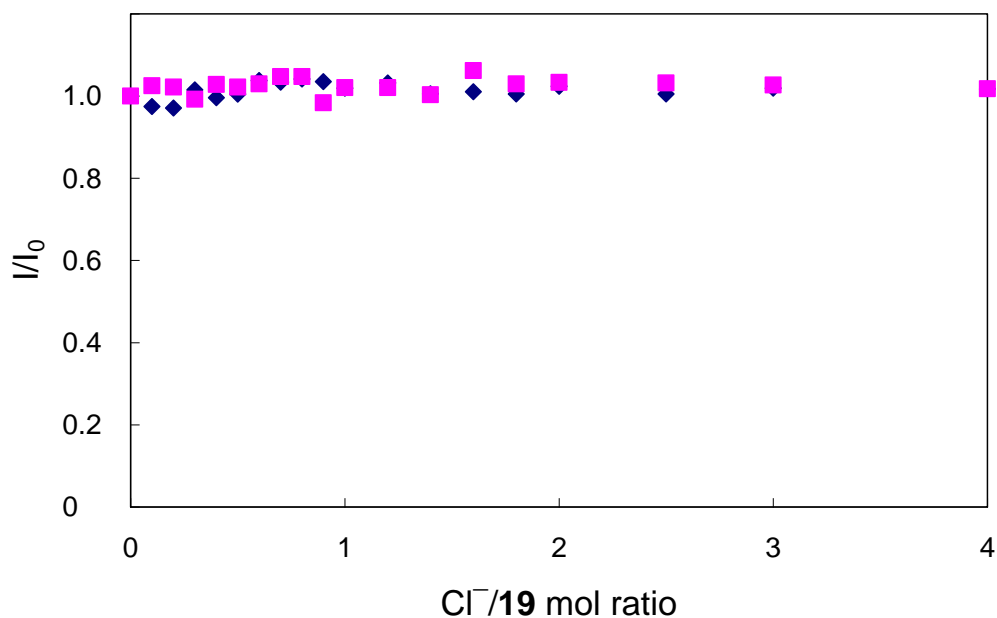


図 3-108. 603 nm (◆)および 657 nm (■)でモニターしたポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** ( $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )の (TBA)Clによる蛍光スペクトル滴定曲線. 励起波長: 420 nm. 2つのプロットはほぼ重なっている.

### 3-4-3 ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の各種アニオンによる UV-vis および蛍光スペクトル変化

ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の各種アニオンによる UV-vis および蛍光スペクトル滴定を行った。その結果をひとつにまとめると図 3-109 および図 3-110 となる。図 3-109 は UV スペクトル滴定曲線を、図 3-110 は蛍光スペクトル滴定曲線をプロットしたものである。これらのプロットから明らかなように、ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の各種アニオンによる吸光度変化は  $\text{HPO}_4^{2-}$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  による滴定の場合、その滴定曲線はアニオン/ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の濃度比 2 以上でわずかながら吸光度変化を示したが、その変化は非常に少なかった。また、 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{Cl}^-$  による滴定ではほとんど UV スペクトルの変化はなかった。

一方、蛍光スペクトルの場合においても同様に  $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{Cl}^-$  で大きな蛍光スペクトル変化はなかった。これは、ポルフィリン亜鉛(II)錯体がアニオンとほとんど相互作用しないことを示している。ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** は赤色領域の 575 nm～700 nm に蛍光がある。そこで、ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の蛍光色とアニオンを加えたときの蛍光色に変化があるか否かを実際に肉眼で観察することにした。

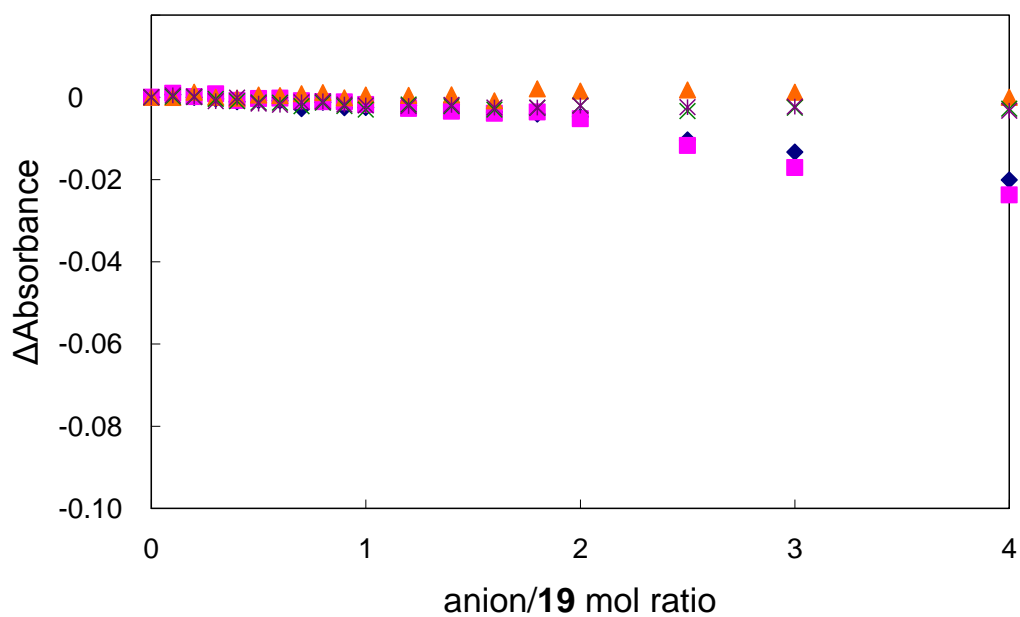


図 3-109. 420 nm でモニターしたポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** ( $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L, CH<sub>3</sub>CN) の各種アニオンによる UV-vis スペクトル滴定曲線. HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (◆), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (■), H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> (▲), H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> (×), Cl<sup>-</sup> (✱).

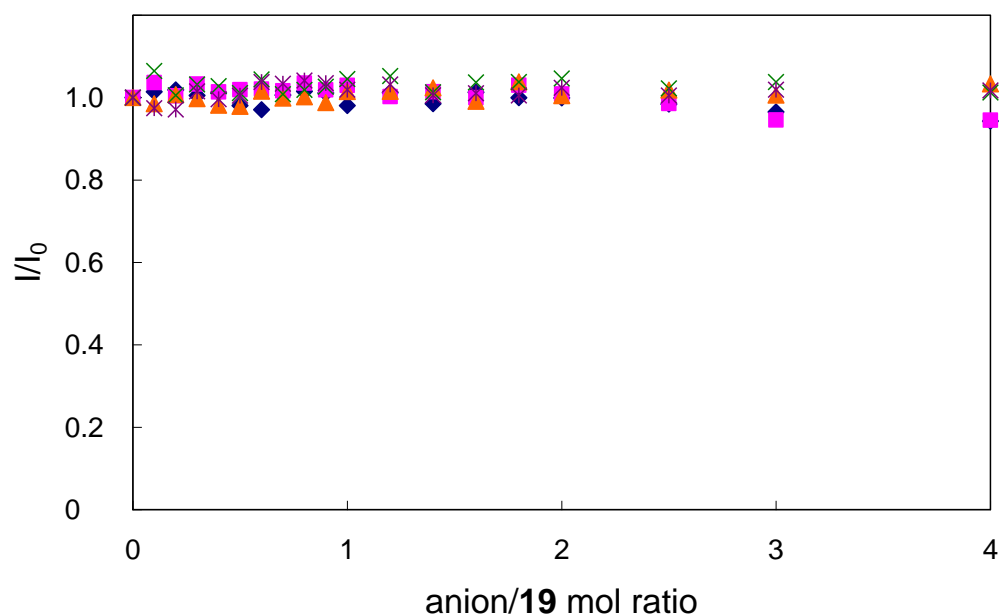


図 3-110. 603 nm でモニターしたポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** ( $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L, CH<sub>3</sub>CN) の各種アニオンによる蛍光スペクトル滴定曲線. HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (◆), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (■), H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> (▲), H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> (×), Cl<sup>-</sup> (✱). 励起波長: 420 nm.

#### 3-4-4 ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の蛍光発光色

実際にアニオン/ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の濃度比で 1 の量で各種アニオンを混合したポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** 溶液の蛍光色を観察した (図 3-111). その結果, 蛍光スペクトル滴定の結果と同様に, 各種アニオンを加えてもその違いを肉眼でほとんど識別することができなかった. さらにアニオンをさらに加え, アニオン/ポルフィリン亜鉛(II)錯体の濃度比 5 の場合でも蛍光発光の変化はほとんどなかった (図 3-112).

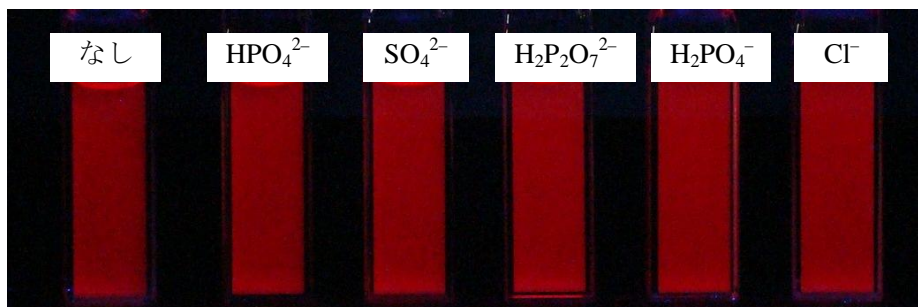
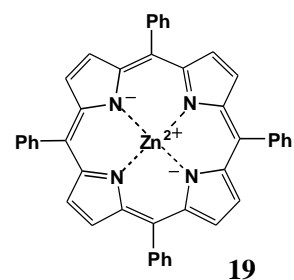


図 3-111. ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) に等モル量の各種 TBA 塩を加えたときの蛍光消光. 励起波長: 365 nm.

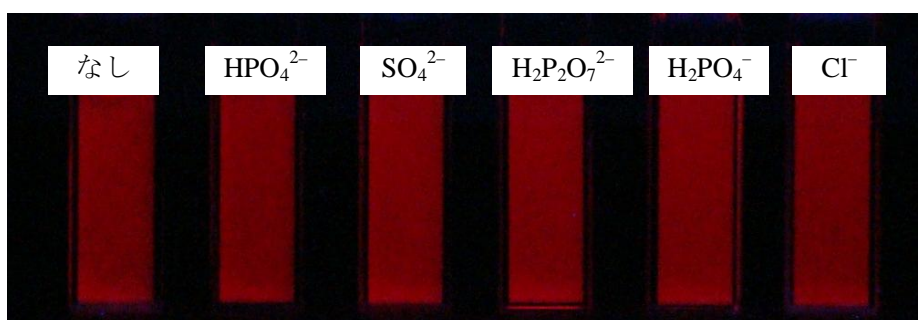


図 3-112. ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) に 5 倍モル量の各種 TBA 塩を加えたときの蛍光消光. 励起波長: 365 nm.

### 3-5 小括

酸性官能基とアニオンのヘテロ会合現象の応用としてカルボン酸誘導体およびスルホンアミド誘導体を用いたアニオン認識の可視化に成功した.

カルボン酸 **11** では青色蛍光の消光度合いの差として各種アニオンを見分けることができた. また, スルホンアミド **14** でも緑色蛍光の発光度合いの差により  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  を見分けることに成功した. 一方, 配位によるアニオン認識を期待したポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** はアニオン添加による UV-vis および蛍光スペクトルの変化をほとんど示さなかった.

このように蛍光色の消光によってアニオン種を見分けることに成功したが, 発光度合いの差を肉眼で見分けにくかった.

## 3-6 実験

### 3-6-1 UV-vis スペクトル滴定

UV-vis スペクトル測定には, JASCO 製 V-560, Perkin Elmer 製 Lambda 19 分光器を用いた. 実験でのプローブ化合物の濃度は, 蛍光スペクトルと UV スペクトルとが重なる波長領域が Abs で 0.05 以下になる濃度に設定した. スペクトル滴定で用いる TBA 塩の濃度は, 設定したプローブ化合物の溶液 3mL に対し, TBA 塩溶液を 0.5mL 加えると, 塩と化合物の濃度比が 10 になるよう算出し決定した. 各プローブ化合物の濃度は, 1-ピレンカルボン酸が  $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L, 5-(ジメチルアミノ)-ナフタレンスルホンアミドが  $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L, テトラフェニルポルフィリン亜鉛 (II) 錯体が  $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L であった. また各種 TBA 塩は 24 時間真空乾燥したのちに使用した.

### 3-6-2 蛍光スペクトル滴定

蛍光スペクトル測定には, JOBIN YVON 製 Fluorolog-3 を使用し, UV-vis スペクトルと同時にを行った. 各化合物の励起波長は 1-ピレンカルボン酸の場合 350 nm, 5-(ジメチルアミノ)-ナフタレンスルホンアミドの場合 345 nm, テトラフェニルポルフィリン亜鉛 (II) 錯体の場合 420 nm であった.



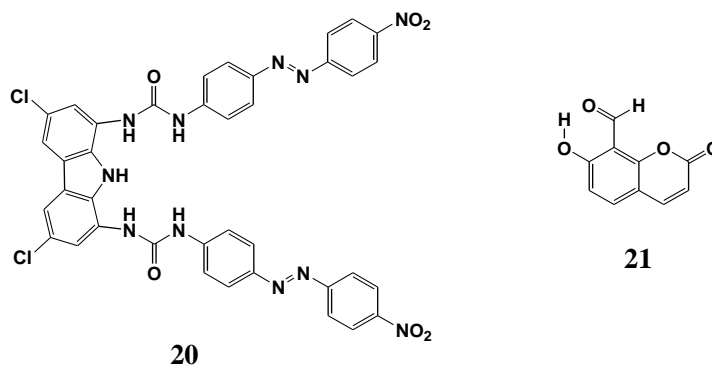
## 参考文献

- 1) a) 武藤儀一, 及川紀久雄, イオンクロマトグラフィー, 講談社, **1983**. b) D. T. Gjerde, J. S. Fritz, *Ion Chromatography*. Weinheim: Wiley-VCH **2000**. c) T. Weiss, J. Weiss, *Handbook of Ion Chromatography*. Weinheim: Wiley-VCH. **2005**.
- 2) a) J. F. Coetzee, B. K. Deshmukh, C.C. Liao *Chem. Rev.* **1990**, 90, 827. b) J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 329. c) T. Nakamura, *Anal. Sci.* **2009**, 25, 33. c) K. N. Mikhelson, *J. Anal. Chem.* **2010**, 65, 112. d) 遠田浩司, 最先端の分析法, *NTS*, **2004**, 298.
- 3) a) M. Takagi, H. Nakamura, K. Ueno, *Anal. Lett.* **1977**, 10, 1115. b) H. Nakamura, M. Takagi, K. Ueno, *Anal. Chem.* **1980**, 52, 1668. c) J. P. Dix, F. Fogtle, *Angew. Chem., Int. Engl.* **1978**, 17, 371. b) L. C. Thomas, G. J. Chamberlain, *Colorimetric Chemical Analytical Methods*, 9th Revised edition, John Wiley & Sons Ltd, **1980**. c) F. D. Snell, C. T. Snell, *Colorimetric Methods of Analysis*, Van Nost. Reinhold, U.S. **1971**.
- 4) a) W. Huang, X. Yu, H. Lin, H. Lin, *J. Incl. Phenom. Chem.* **2011**, 69, 69. b) Z. Yang, K. Zhang, F. Gong, S. Li, J. Chen, J. S. Ma, L. N. Sobenina, A. I. Mikhaleva, G. Yang, B. A. Trofimov, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, 7, 46. c) A. S. F. Farinha, A. C. Tomé, J. A. S. Cavaleiro, *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 2184. d) P. Ashokkumar, V. T. Ramakrishnan, P. Ramamurthy, *ChemPhysChem* **2011**, 12, 389. e) S. Kondo, M. Nagamine, S. Karasawa, M. Unno, Y. Yano, *Tetrahedron* **2011**, 67, 943. f) K. Ohmatsu, M. Kiyokawa, T. Ooi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 1307.
- 5) J. Shao, Y. Qiao, H. Lin, H. Lin, *J. Fluoresc* **2009**, 19, 183.
- 6) K. K. Upadhyay, A. Kumar, S. Upadhyay, R. K. Mishra, P. K. Roychoudhary, *Chem. Lett.* **2008**, 37, 186.
- 7) Y. Li, H. Lin, H. Lin, *J. Fluoresc* **2010**, 20, 1299.
- 8) X.-H. Hou, T. Wada, S. Gion, K. Kobiro, *Chem. Lett.* **2008**, 37, 274.
- 9) T. Koike, T. Watanabe, S. Aoki, E. Kimura, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12696.
- 10) J. A. Dean, *Lang's Handbook of Chemistry*, 13th ed., McGraw-Hill, New York, **1985**.
- 11) J. L. Sessler, S. Camiolo, P. A. gale, *Coordination Chemistry Reviews* **2003**, 240, 17.
- 12) T. Kurtán, N. Nesnas, Y.-Q. Li, X. Huang, K. Nakanishi, N. Berova, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5962.

## 4 章 蛍光化合物の混合溶液を用いた蛍光色変化によるアニオン認識

### 4-1 緒言

近年、アニオン種の違いを色や蛍光色の変化として認識する手法の研究が盛んに行われている<sup>1)</sup>。例えば Thangadurai らはアニオンによる色変化をとまなうクロモ蛍光性プローブ **20** を設計・合成している。このプローブ **20** をアセトニトリル/DMSO の混合溶媒 (9:1 = v/v) に溶かすと黄色に見える。そこに、Cl<sup>-</sup>を加えるとより濃い黄色、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>の場合オレンジ、CN<sup>-</sup>や HP<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>3-</sup>の場合は濃いオレンジ色、OH<sup>-</sup>の場合は青色、F<sup>-</sup>の場合は緑色を呈する<sup>2)</sup>。同様の挙動を示すアニオン種の違いを色の違いとして見分けるアニオン認識物質は他にも報告されている<sup>3)</sup>。一方、Lee らは水中で CN<sup>-</sup>を特異的に認識する化合物 **21** を報告している。化合物 **21** 自体の水溶液は蛍光を発しないが、CN<sup>-</sup>と反応することにより青色に発光し、CN<sup>-</sup>の存在を肉眼で確認できることを報告している<sup>4)</sup>。このようにアニオン種を特異的に認識するものも報告されている<sup>5)</sup>。



一方、私は 3 章で述べたように青色蛍光を示す化合物 **11**<sup>6)</sup>および緑色蛍光を示す **14** を用い蛍光発光強度の減少度合いの差によってアニオンの存在を肉眼で見分けることに成功している。また、これらの発光強度の違いをアニオンの塩基性、アニオンの電荷数、アニオ

ンとの水素結合の可能性の三つの要因で説明した。一方、ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** は、アニオンを加えてもほとんどスペクトルは変化しなかったものの、赤色発光を示した。一般に我々が光の色を認識するとき R(赤), G(緑), B(青)の三色の光を認識し、それぞれの比率によって様々な色を感じることは周知の通りである。そこで、異なる発光色を示し、アニオンとの相互作用が異なるカルボン酸 **11**, スルホンアミド **14**, ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** のうち2種類を組み合わせることにより、図 4-1 に示すように B (青)→C (シアン)→G (緑)の範囲, B (青)→M (マゼンダ)→R (赤)の範囲, G (緑)→Y (黄)→R (赤)の範囲での蛍光色の変化としてアニオンを認識することが可能であると考えた。さらに、これら三種を混ぜることにより B (青)→G (緑)→R (赤)の範囲に亘るより広い範囲の蛍光色の変化としてアニオンを認識することができると考えた。そこで実際にそれぞれの化合物を等モルで混合し、化合物 2 種混合溶液および化合物三種混合溶液の  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$  による UV-vis および蛍光スペクトル滴定を行い、混合溶液の各アニオンによる応答を検討するとともに、肉眼で蛍光色変化の観察をおこなった。

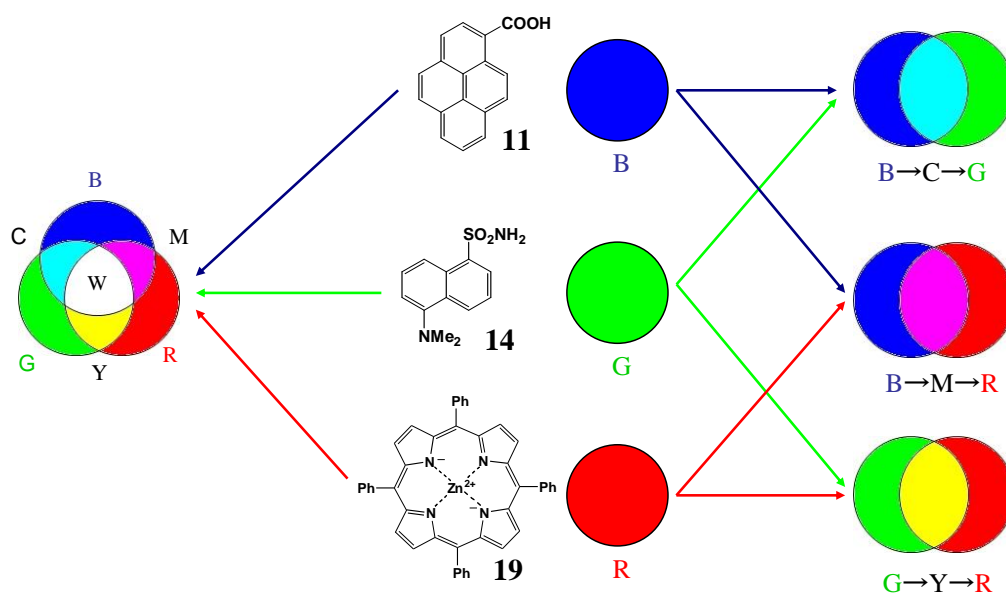
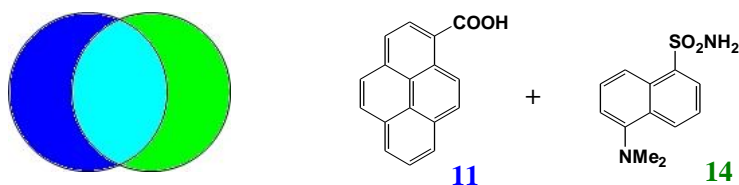


図 4-1. 青, 緑, 赤の蛍光性の異なる化合物による混合溶液を用いたアニオン認識の可視化

#### 4-2 1-ピレンカルボン酸 (11)と 5-(ジメチルアミノ)-1-ナフタレンスルホンアミド (14)の混合溶液によるアニオン認識の可視化

カルボン酸 **11** では青色蛍光により，スルホンアミド **14** では緑色蛍光により，アニオン種の違いを発光度合いの違いとして識別することに成功した．カルボン酸 **11** では消光度合いの違いにより  $\text{HPO}_4^{2-}$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  と他のアニオンを見分けることが可能であったが， $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  と  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  は消光度合いが小さく，これを見分けることができなかった (図 3-35)．一方，スルホンアミド **14** では  $\text{HPO}_4^{2-}$  や  $\text{SO}_4^{2-}$  と他のアニオンを見分けることができたが， $\text{HPO}_4^{2-}$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  の発光度合いの違いを見分けることはできなかった (図 3-95)．そこで，アニオンとの相互作用，発光色が異なるカルボン酸 **11** とスルホンアミド **14** を混合することにより肉眼で見分けることができない発光度合いの違いを 2 色混合比の違いによる B (青)→C (シアン)→G (緑)の範囲の発光色の違いとしてアニオンの存在を肉眼で識別することができると考えた．



そこでまず化合物同士の相互作用の有無を調べるためカルボン酸 **11** とスルホンアミド **14** の混合アセトニトリル溶液の UV および蛍光スペクトル測定を行なった．

#### 4-2-1 化合物 **11** と **14** の混合溶液の各種アニオンによる UV および蛍光スペクトル滴定

化合物 **11** と **14** の混合溶液は化合物を等モル混合し、化合物 **11** および **14** の合計濃度を  $4.0 \times 10^{-4}$  mol/L に調整した。混合後の **11** および **14** の各濃度は  $[\mathbf{11}] = [\mathbf{14}] = 2.0 \times 10^{-4}$  mol/L である。これ以降、混合溶液の濃度はプローブ化合物の合計濃度を示す。化合物 **11** と **14** の混合アセトニトリル溶液の UV スペクトルを測定したところ、カルボン酸 **11** およびスルホンアミド **14** 単体の UV スペクトルを足し合わせたスペクトルを示した (図 4-2)。このことにより、2 つの化合物の間に相互作用がないといえる。また、この混合溶液を 365 nm の紫外光で励起すると、化合物 **11** 由来の 390 nm および 410 nm の発光極大に、化合物 **14** 由来の 511 nm の発光極大を示す蛍光スペクトルを示した (図 4-3)。この場合にも混合溶液のスペクトルは、化合物単体での蛍光スペクトルの和とほぼ変わらず、蛍光スペクトルからも化合物同士の相互作用は見らないといえる。そこで、化合物 **11** と **14** の混合溶液と各種アニオンがどのように相互作用するか知るため、化合物 **11** と **14** の混合溶液の各種アニオンによる UV および蛍光スペクトル滴定をおこなった。なおアニオンはカルボン酸 **11** とスルホンアミド **14** とが共に大きな UV および蛍光スペクトル変化を示した  $\text{HPO}_4^{2-}$  および  $\text{SO}_4^{2-}$ 、カルボン酸 **11** が UV および蛍光スペクトル変化を示した  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  および  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ 、カルボン酸 **11** とスルホンアミド **14** とがスペクトル上変化を示さなかった  $\text{Cl}^-$  の 5 つのアニオンを用いた。

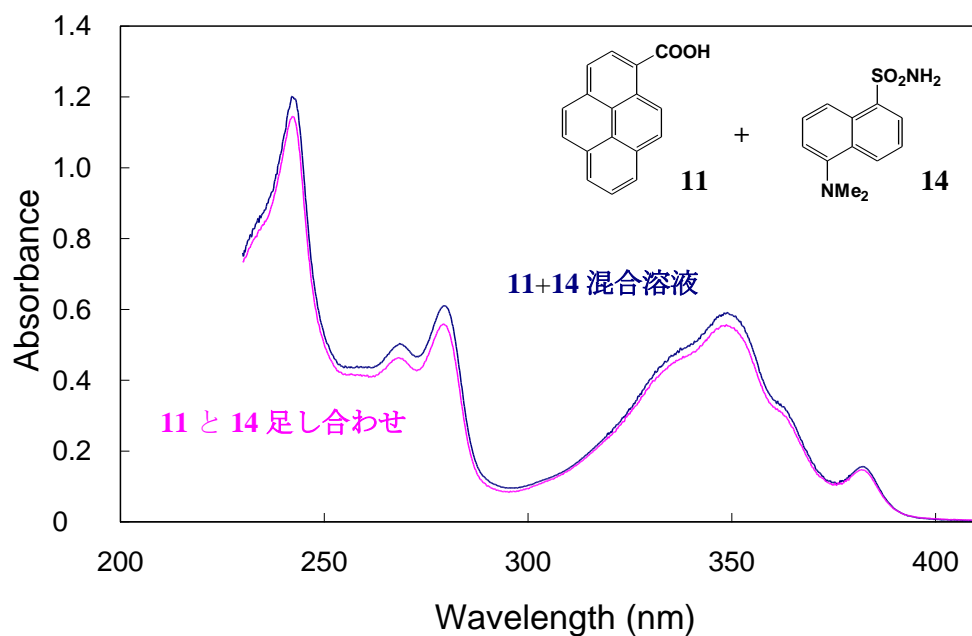


図 4-2. 化合物 **11** と **14** の混合溶液 (4.0 × 10<sup>-5</sup> mol/L, CH<sub>3</sub>CN) の UV スペクトル ( — ) および化合物 **11** (2.0 × 10<sup>-5</sup> mol/L, CH<sub>3</sub>CN), **14** (2.0 × 10<sup>-5</sup> mol/L, CH<sub>3</sub>CN) 単体の UV スペクトル ( — ).

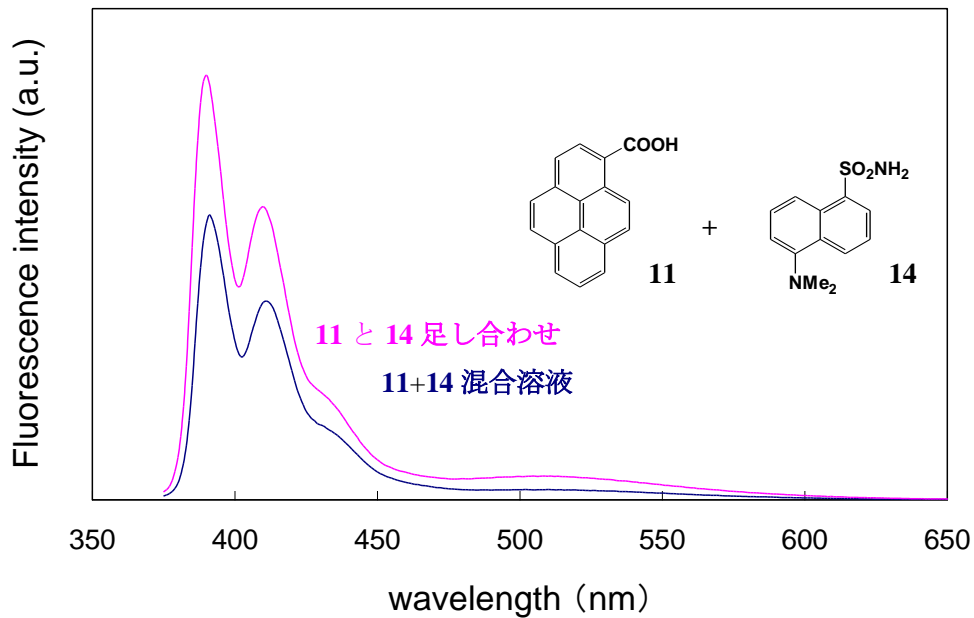


図 4-3. 化合物 **11** と **14** の混合溶液 (4.0 × 10<sup>-5</sup> mol/L, CH<sub>3</sub>CN) の蛍光スペクトル ( — ) および, 化合物 **11** (2.0 × 10<sup>-5</sup> mol/L, CH<sub>3</sub>CN), **14** (2.0 × 10<sup>-5</sup> mol/L, CH<sub>3</sub>CN) 単体の UV スペクトル ( — ). 励起波長: 化合物 **11**: 350 nm, 化合物 **14**: 345 nm, 混合溶液: 365 nm.

#### 4-2-1-1 化合物 **11** と **14** 混合溶液の $\text{HPO}_4^{2-}$ による UV および蛍光スペクトル滴定

まず、塩基性の高い ( $\text{p}K_{\text{b}}=6.8$ )<sup>7)</sup> 2 価のアニオンである  $\text{HPO}_4^{2-}$  による UV および蛍光スペクトル滴定を行った。4-2-1 の通り、化合物 **11** と **14** の混合アセトニトリル溶液は 350 nm に吸収極大を示した。これに  $\text{HPO}_4^{2-}$  を加えると 348 nm, 332 nm の吸光度が増大した。この吸光度変化がなくなったのち、320 nm の吸光度が徐々に変化しはじめた (図 4-4)。このときの吸収スペクトルのカルボン酸 **11** 由来の 348 nm, スルホンアミド **14** 由来の 320 nm の吸光度変化を  $\text{HPO}_4^{2-}/(\text{11+14})$  の濃度比に対しプロットしたところ、カルボン酸 **11** 由来の 348 nm の吸光度はアニオンを加えた直後から変化し、濃度比 0.5 で屈曲点を示す直線応答を示した。また、スルホンアミド **14** 由来の 320 nm の吸光度は濃度比 0.3 まで上昇し、そののち濃度比 0.3~1 の間はほとんど変化を示さず、348 nm の吸光度変化がなくなってから再び緩やかに上昇した (図 4-5)。

一方、化合物 **11** と **14** の混合アセトニトリル溶液を 365 nm の紫外光で励起すると、カルボン酸 **11** 由来の 390 nm および 410 nm, スルホン酸 **14** 由来の 511 nm に発光極大を有する発光スペクトルを示した。これに、 $\text{HPO}_4^{2-}$  を加えるとまず 390 nm および 410 nm の発光強度が減少したのち、カルボン酸 **11** 由来の蛍光発光は完全に消光した。そののち、さらに  $\text{HPO}_4^{2-}$  を加えると 511 nm の発光強度は緩やかに減少した (図 4-6)。このときの 390 nm および 511 nm の発光強度を基準にした発光強度比 ( $I/I_0$ ) を  $\text{HPO}_4^{2-}/(\text{11+14})$  の濃度比に対しプロットしたところ、カルボン酸 **11** 由来の 390 nm の発光強度比はアニオンを加えた直後から減少し、 $\text{HPO}_4^{2-}/(\text{11+14})$  の濃度比 0.5 でカルボン酸 **11** 由来の発光は完全に消光した。また、スルホンアミド **14** 由来の 511 nm の発光強度変化は、濃度比 0.5 まで若干発光強度比は増加するもののほとんど変化がなく、さらにアニオンを加えると発光強度比は緩やかに減少した。このスルホンアミド **14** 由来の発光強度比は濃度比 2 で約 4 割、濃度比 4 では約 8 割減少した (図 4-7)。

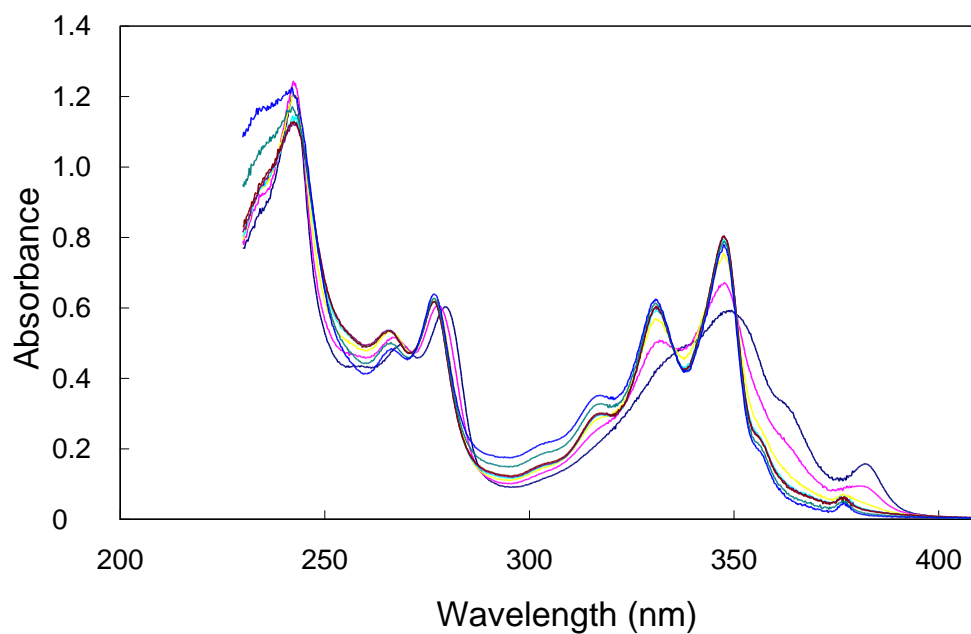


図 4-4. 化合物 **11** と **14** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$  による UV スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4/(\mathbf{11}+\mathbf{14})$  の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

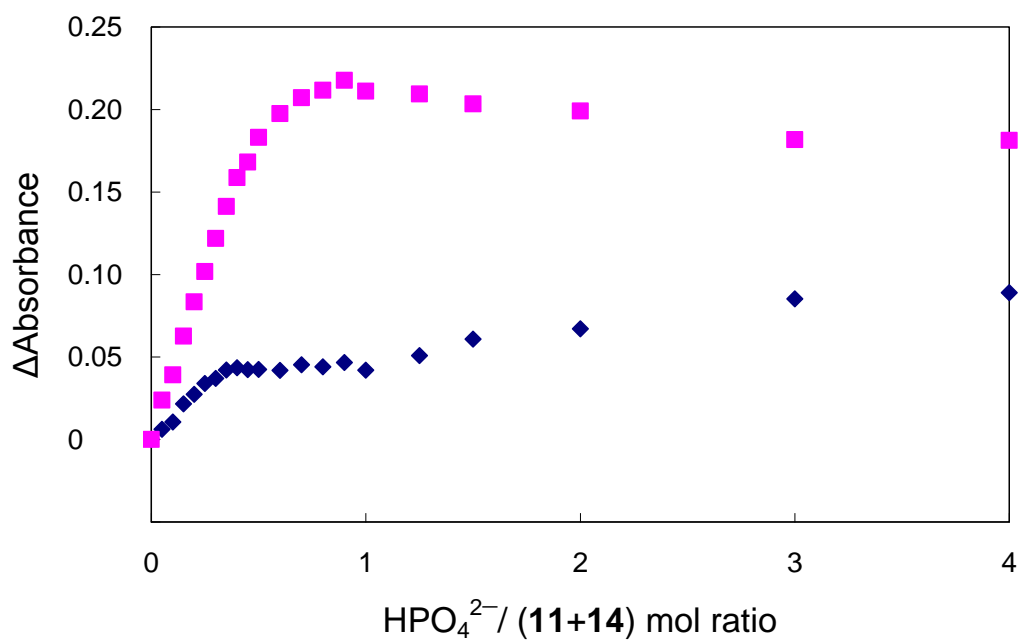


図 4-5. 320 nm (◆) および 348 nm (■) でモニターした化合物 **11** と **14** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$  による UV スペクトル滴定の滴定曲線.



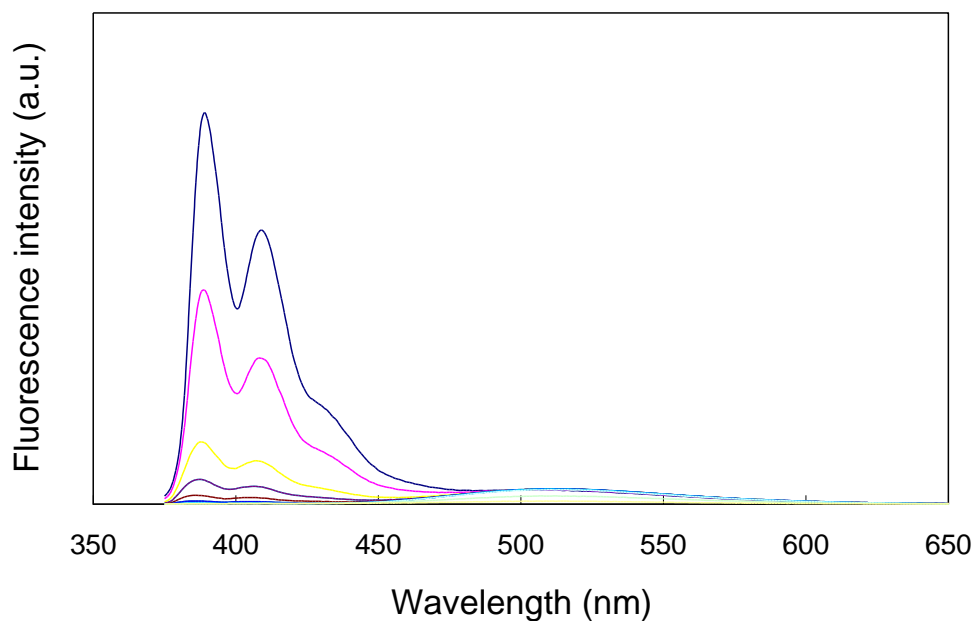


図 4-6. 化合物 **11** と **14** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$  による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4/(\mathbf{11}+\mathbf{14})$  の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 365 nm.

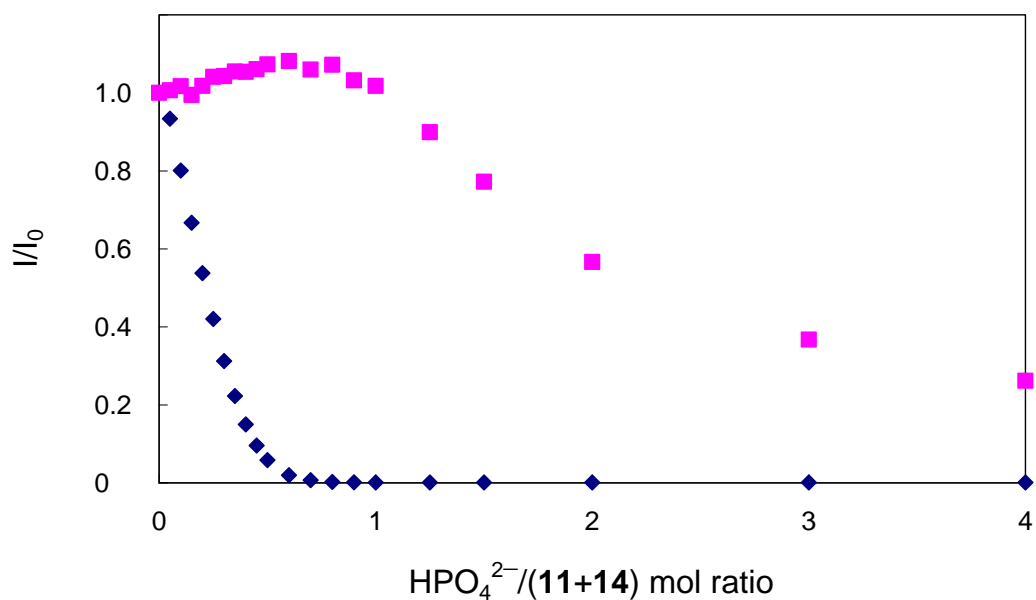


図 4-7. 390 nm (◆) および 511 nm (■) でモニターした化合物 **11** と **14** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$  による蛍光スペクトル滴定の滴定曲線. 励起波長: 365 nm.

#### 4-2-1-2 化合物 **11** と **14** の混合溶液の $\text{SO}_4^{2-}$ による UV および蛍光スペクトル滴定

中程度の塩基性 ( $\text{p}K_{\text{b}}=11.8$ ) で 2 価のアニオンである  $\text{SO}_4^{2-}$  による, UV および蛍光スペクトル滴定を行った. 化合物 **11** と **14** の混合アセトニトリル溶液に  $\text{SO}_4^{2-}$  を加えると吸収スペクトルは大きく変化し, 348 nm および 332 nm の吸光度が増加した. この吸光度変化がなくなったのち, さらに  $\text{SO}_4^{2-}$  を加えると 320 nm の吸光度が徐々に増加した (図 4-8). このときのカルボン酸 **11** 由来の 348 nm, スルホンアミド **14** 由来の 320 nm の吸光度変化を  $\text{SO}_4^{2-}/(\text{11+14})$  の濃度比に対しプロットした. その結果, カルボン酸 **11** 由来の 348 nm の吸光度ではアニオンを入れた直後から変化し, 濃度比 0.5 で屈曲点を示す直線応答を示した. また, スルホンアミド **14** 由来の 320 nm の吸光度では濃度比 0.3 まで増加したのちほとんど変化を示さず, 348 nm の吸光度変化が変化しなくなってから再び緩やかに増加するという変化となった (図 4-9).

一方, 化合物 **11** と **14** の混合アセトニトリル溶液に  $\text{SO}_4^{2-}$  を加えると, 390 nm および 410 nm の発光強度が減少し, カルボン酸 **11** 由来の蛍光発光は完全に消光した. さらに  $\text{SO}_4^{2-}$  を加えると, 511 nm の発光強度は緩やかに減少した (図 4-10). このときの 390 nm および 511 nm の発光強度を基準に発光強度比 ( $I/I_0$ ) を  $\text{SO}_4^{2-}/(\text{11+14})$  の濃度比に対しプロットした. その結果, カルボン酸 **11** 由来の 390 nm の発光強度比ではアニオンを加えた直後から下がり始め,  $\text{SO}_4^{2-}/(\text{11+14})$  の濃度比 0.5 まで下がった. その後, カルボン酸 **11** 由来の蛍光は完全に消光した. また, スルホンアミド **14** 由来の 511 nm の発光強度比では濃度比 0.5 まで若干増加するもののほとんど変化がなく, さらにアニオンを加えると発光強度比では緩やかに減少した. このときの発光強度比は濃度比 2 で約 2 割, 濃度比 4 では約 5 割減少した (図 4-11).

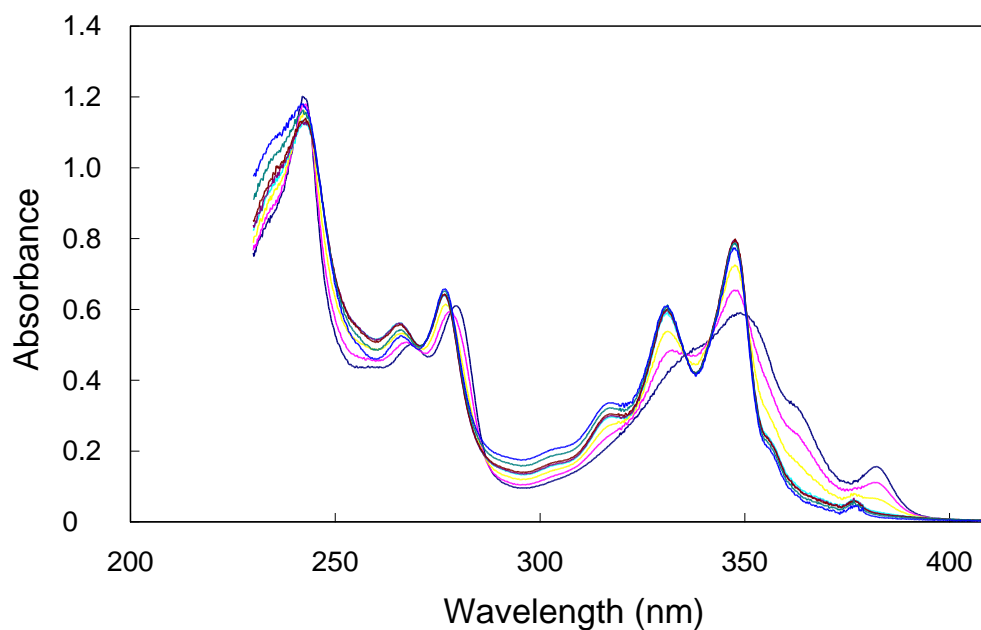


図 4-8. 化合物 **11** と **14** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による UV スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4/(\mathbf{11}+\mathbf{14})$  の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

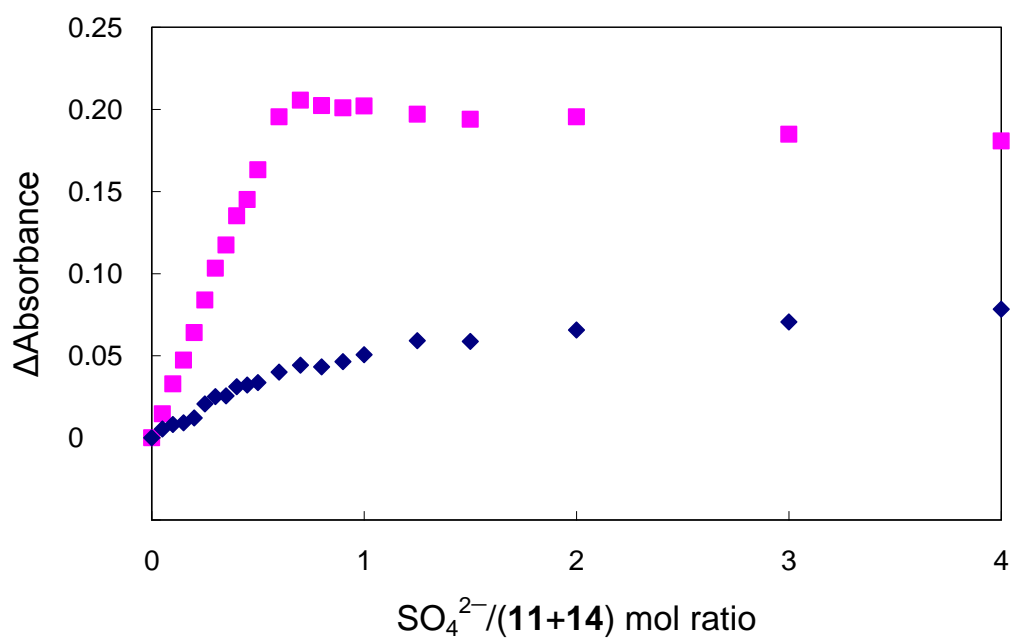


図 4-9. 320 nm (◆) および 348 nm (■) でモニターした化合物 **11** と **14** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による UV スペクトル滴定の滴定曲線.

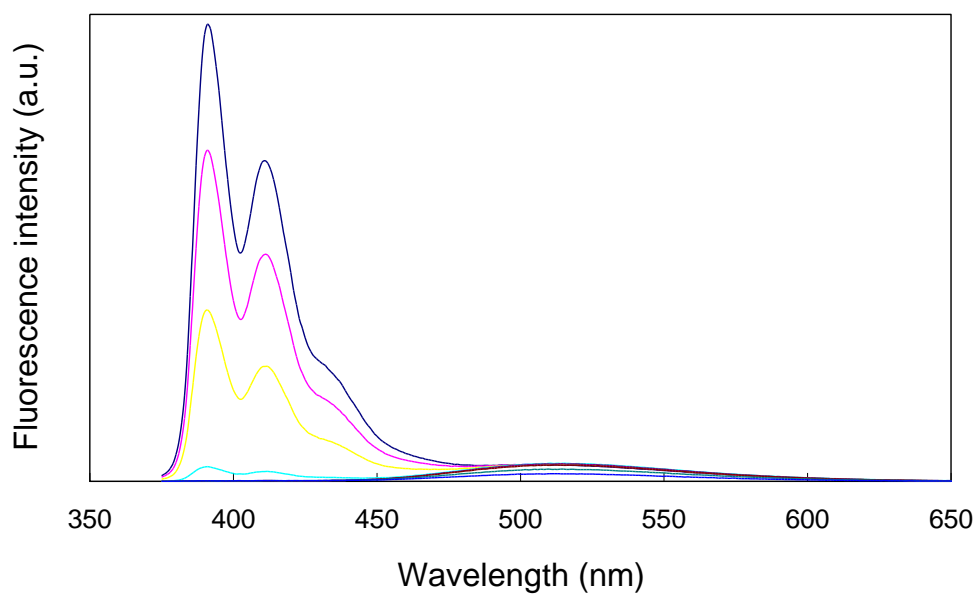


図 4-10. 化合物 **11** と **14** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  と混合溶液/濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 365 nm.

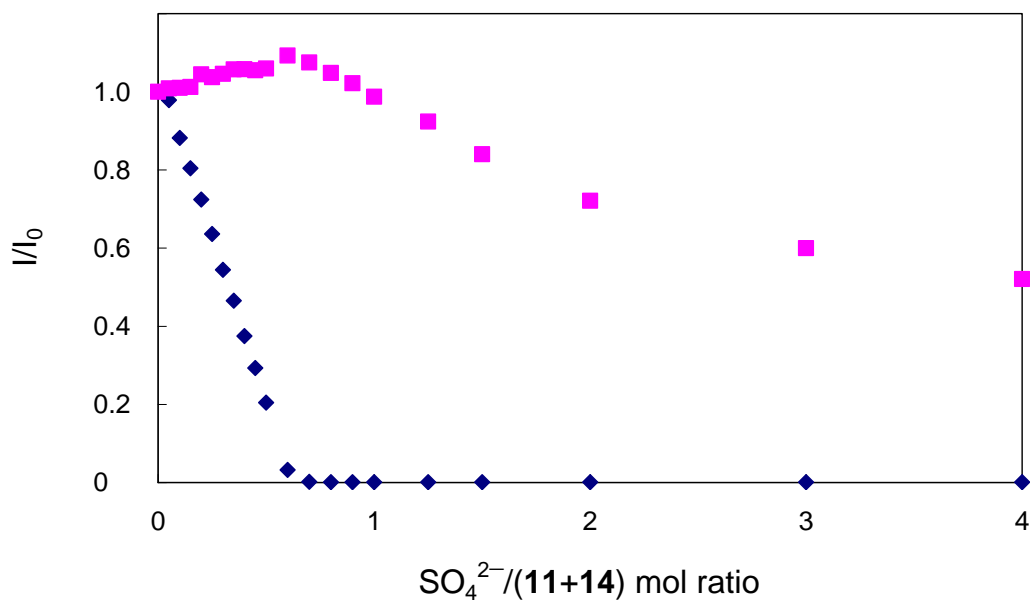


図 4-11. 390 nm (◆)および 511 nm (■)でモニターした化合物 **11** と **14** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による蛍光スペクトル滴定の滴定曲線. 励起波長: 365 nm.

#### 4-2-1-3 化合物 **11** と **14** の混合溶液の $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ による UV および蛍光スペクトル滴定

中程度の塩基性 ( $\text{p}K_b=11.9$ ) で 2 価のアニオンである  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  による UV および蛍光スペクトル滴定を行った. 化合物 **11** と **14** の混合アセトニトリル溶液に  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  を加えると吸収スペクトルは変化し, 348 nm および 332 nm の吸光度が徐々に増加した (図 4-12). このときの吸収スペクトルのカルボン酸 **11** 由来の 348 nm およびスルホンアミド **14** 由来の 320 nm の吸光度変化を  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}/(\text{11}+\text{14})$  の濃度比に対しプロットしたところ, カルボン酸 **11** 由来の 348 nm の吸光度ではアニオンを加えた直後から減少し, 緩やかな直線応答を示した. また, スルホンアミド **14** 由来の 320 nm の吸光度では 348 nm と同様になだらかに変化したが, これはカルボン酸 **11** のスペクトル変化に伴う変化であると考えられる (図 4-13).

一方, 化合物 **11** と **14** の混合アセトニトリル溶液に  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  を加えると 390 nm および 410 nm の発光強度が減少し, カルボン酸 **11** 由来の蛍光発光は完全に消光した, また, 511 nm の発光極大にはほとんど変化が見られなかった (図 4-14). このときの 390 nm および 511 nm の発光強度を基準に発光強度比 ( $I/I_0$ ) を  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}/(\text{11}+\text{14})$  の濃度比に対しプロットしたところ, カルボン酸 **11** 由来の 390 nm の発光強度比はアニオンを加えた直後から減少し, そののち緩やかな直線応答となり明確な屈曲点を示なかった. また, スルホンアミド **14** 由来の 511 nm の発光強度はほとんど変化がなかった (図 4-15).

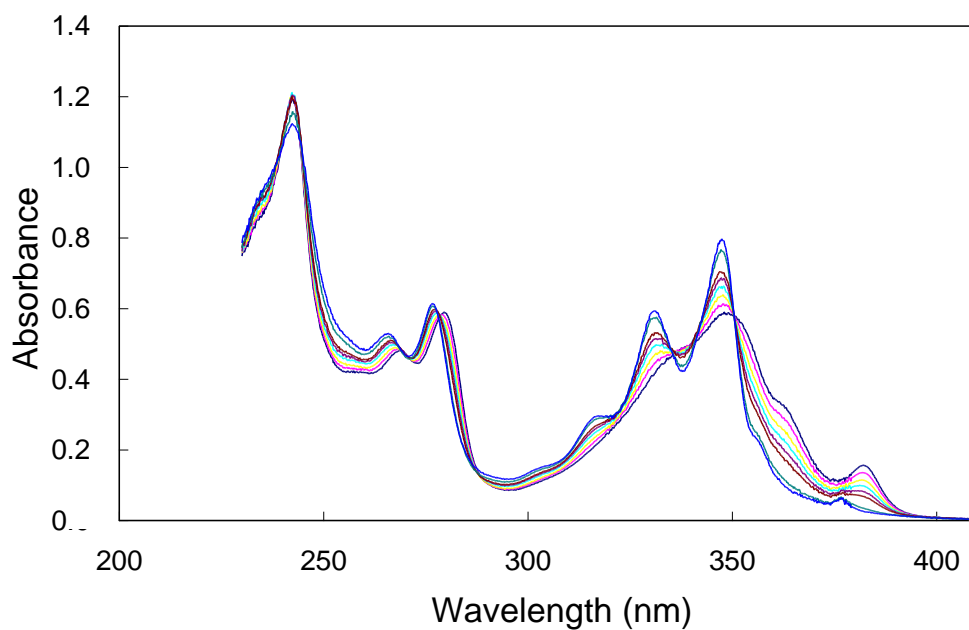


図 4-12. 化合物 **11** と **14** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  による UV スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7/(\mathbf{11}+\mathbf{14})$  の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

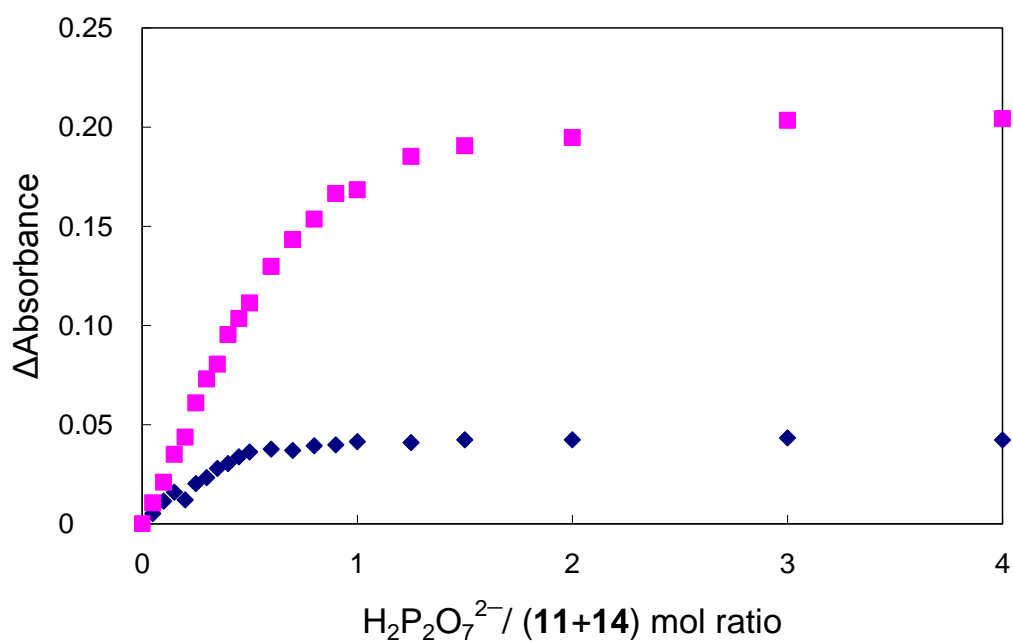


図 4-13. 320 nm (◆) および 348 nm (■) でモニターした化合物 **11** と **14** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  による UV スペクトル滴定曲線.

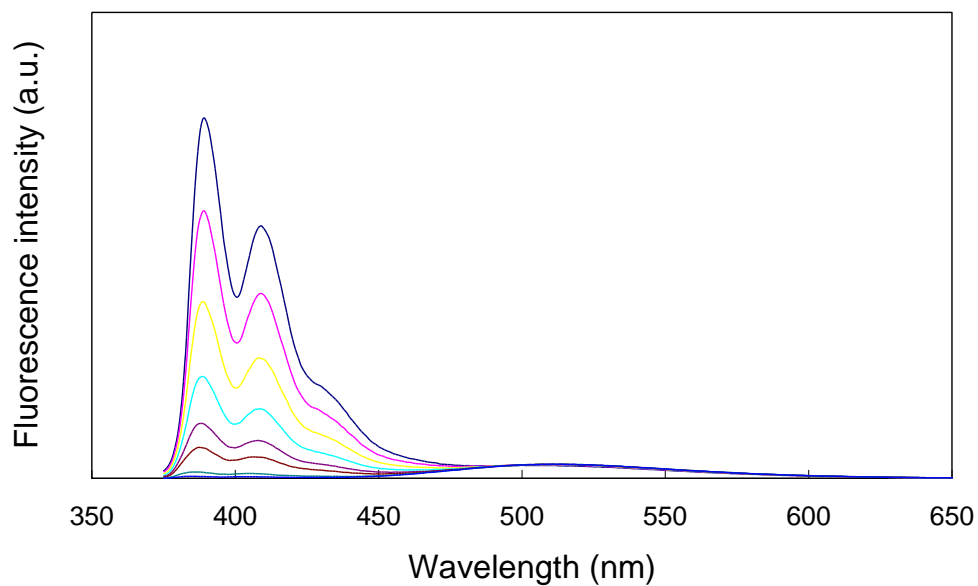


図 4-14. 化合物 **11** と **14** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7/(\mathbf{11}+\mathbf{14})$  の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 365 nm.

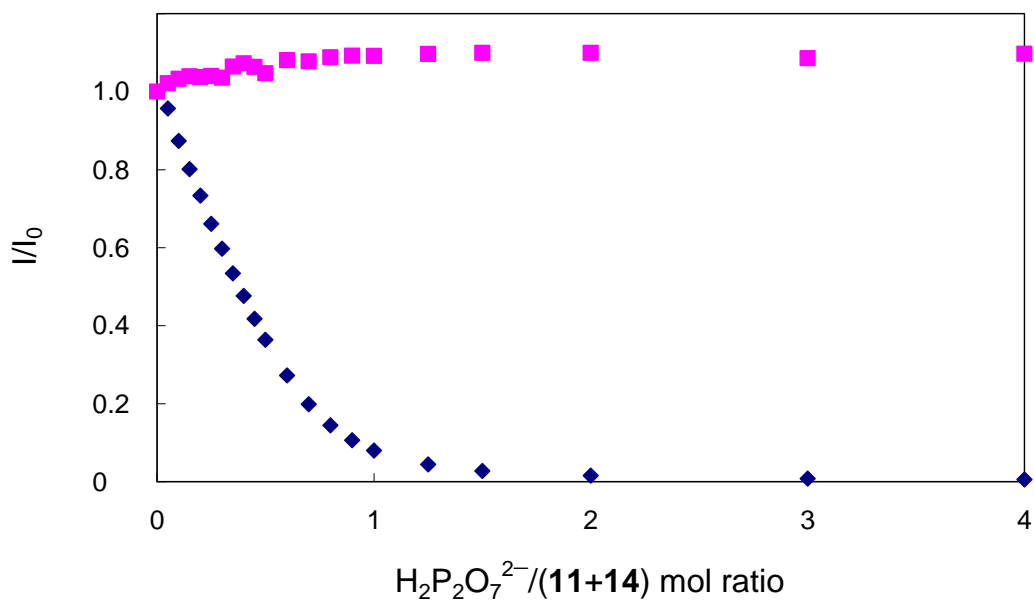


図 4-15. 390 nm (◆), 511 nm (■) でモニターした化合物 **11** と **14** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  による蛍光スペクトル滴定の滴定曲線. 励起波長: 365 nm.

#### 4-2-1-4 化合物 **11** と **14** の混合溶液の $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ による UV および蛍光スペクトル滴定

中程度の塩基性 ( $\text{p}K_b=12.0$ ) で一価のアニオンである  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  による UV および蛍光スペクトル滴定を行った。化合物 **11** と **14** の混合アセトニトリル溶液に  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  を加えると吸収スペクトルは変化し、348 nm および 332 nm の吸光度が徐々に増加した (図 4-16)。このときカルボン酸 **11** 由来の 348 nm, スルホンアミド **14** 由来の 320 nm の吸光度変化を  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/(\text{11}+\text{14})$  の濃度比に対しプロットしたところ、カルボン酸 **11** 由来の 348 nm の吸光度ではアニオンを加えた直後から増加し、緩やかな直線応答を示し屈曲点を示さなかった。また、スルホンアミド **14** 由来の 320 nm の吸光度はほとんど変化がなかった (図 4-17)。

一方、化合物 **11** と **14** の混合アセトニトリル溶液に  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  を加えると 390 nm および 410 nm の発光強度が減少し、カルボン酸 **11** 由来の蛍光発光は完全に消光した。一方、511 nm の発光強度はほとんど変化がなかった (図 4-18)。このときのカルボン酸 **11** 由来の 390 nm, スルホンアミド **14** 由来の 511 nm の発光強度を基準に発光強度比 ( $I/I_0$ ) を  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/(\text{11}+\text{14})$  の濃度比に対しプロットしたところ、カルボン酸 **11** 由来の 390 nm の発光強度はアニオンを加えた直後から下がり始め、濃度比 4 あたりで完全に消光した。一方、スルホンアミド **14** 由来の 511 nm の発光強度はほとんど変化がなかった (図 4-19)。



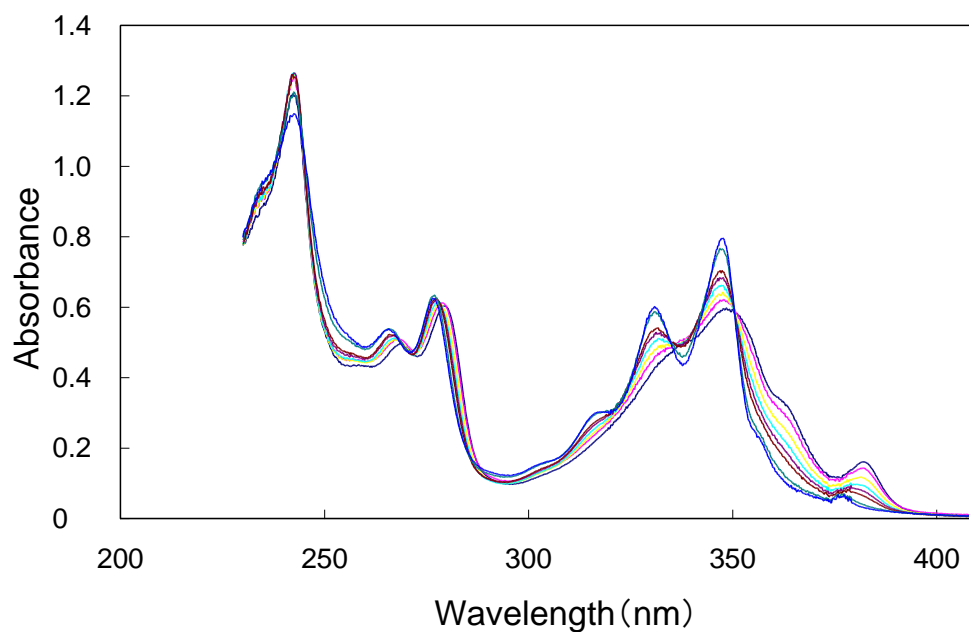


図 4-16. 化合物 **11** と **14** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$  による UV スペクトル滴定.  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4/(\mathbf{11}+\mathbf{14})$  の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

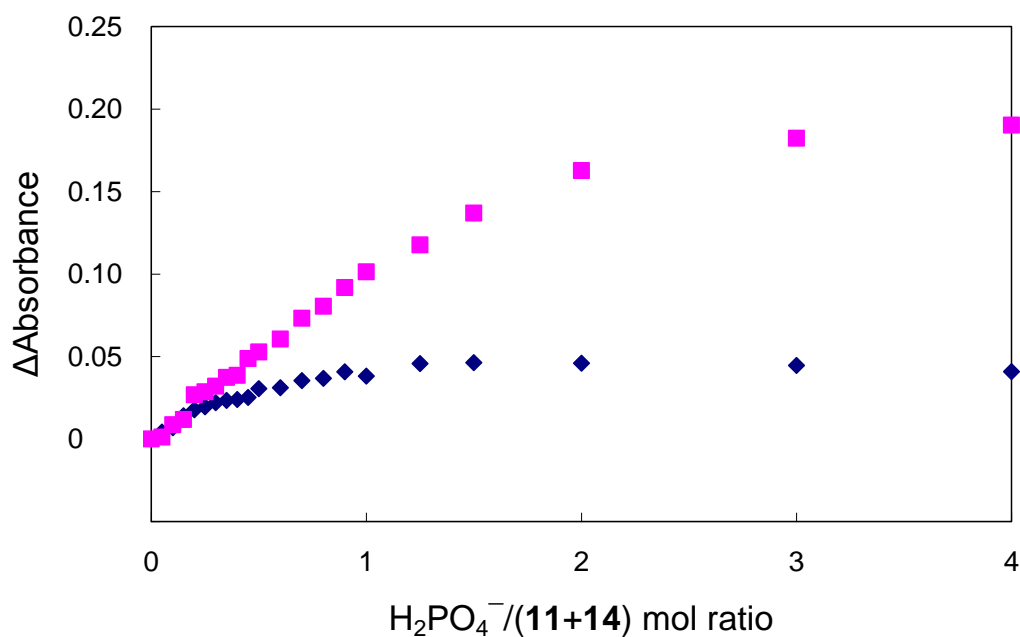


図 4-17. 320 nm (◆)および 348 nm (■)でモニターした化合物 **11** と **14** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$  による UV スペクトル滴定の滴定曲線.

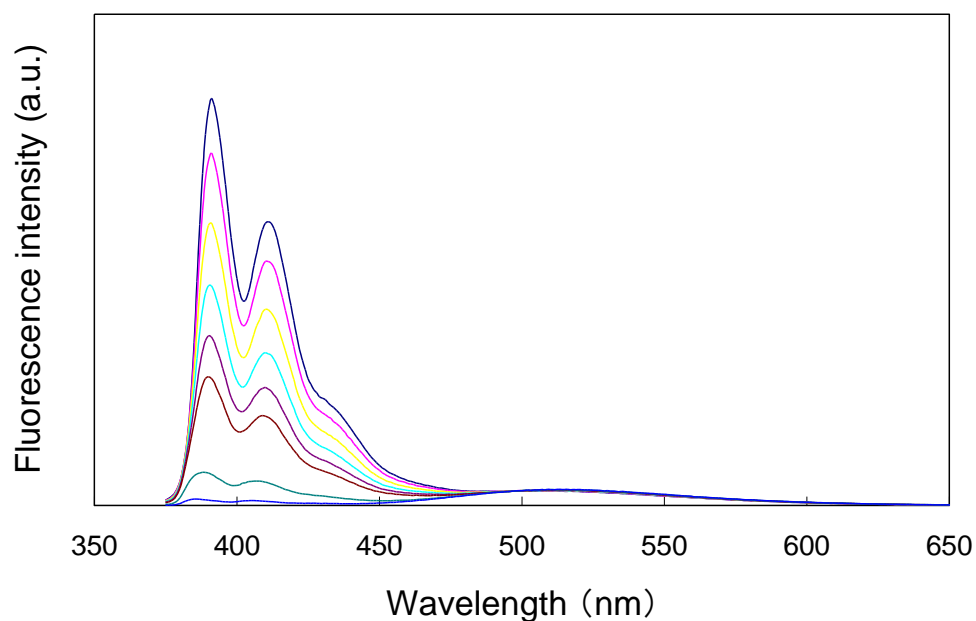


図 4-18. 化合物 **11** と **14** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$  による UV スペクトル滴定.  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4/(\mathbf{11}+\mathbf{14})$  の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 365 nm.

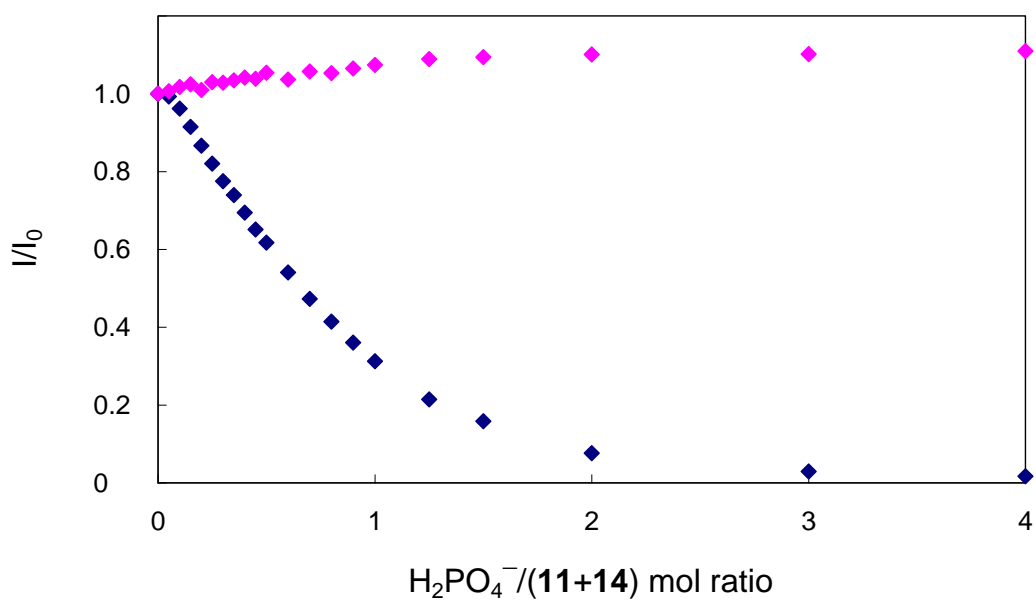


図 4-19. 390 nm (◆)および 511 nm (■)でモニターした化合物 **11** と **14** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$  による UV スペクトル滴定の滴定曲線. 励起波長: 365 nm.

#### 4-2-1-5 化合物 11 と 14 の混合溶液の $\text{Cl}^-$ による UV および蛍光スペクトル滴定

塩基性の低い ( $\text{p}K_{\text{b}} = 20.1$ ) 一価のアニオンである  $\text{Cl}^-$  による UV および蛍光スペクトル滴定を行ったが、UV および蛍光スペクトルにはほとんど変化がなかった (図 4-20～4-23).

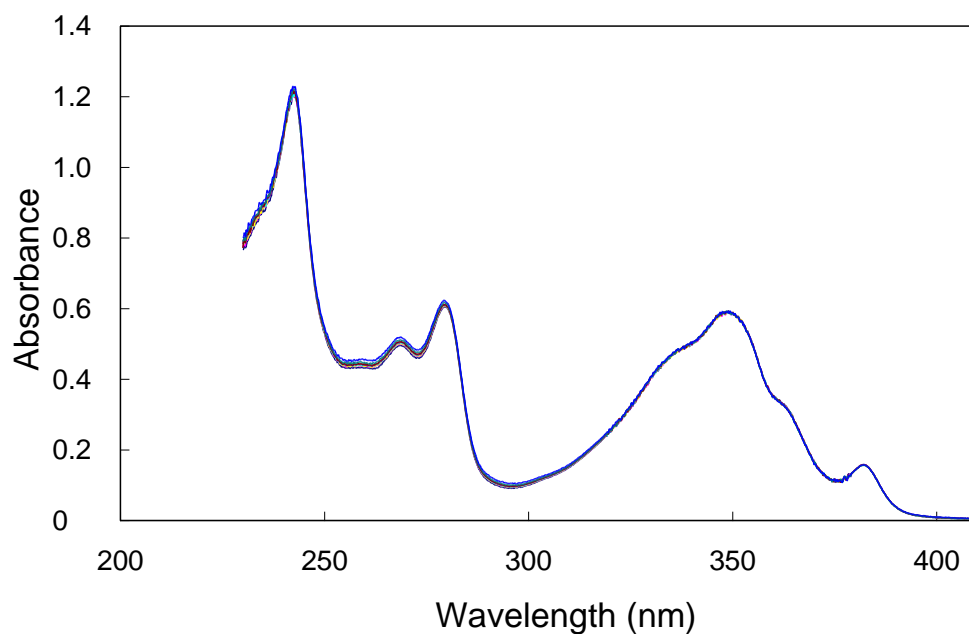


図 4-20. 化合物 **11** と **14** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の (TBA)Cl による UV スペクトル滴定. (TBA)Cl と混合溶液/濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

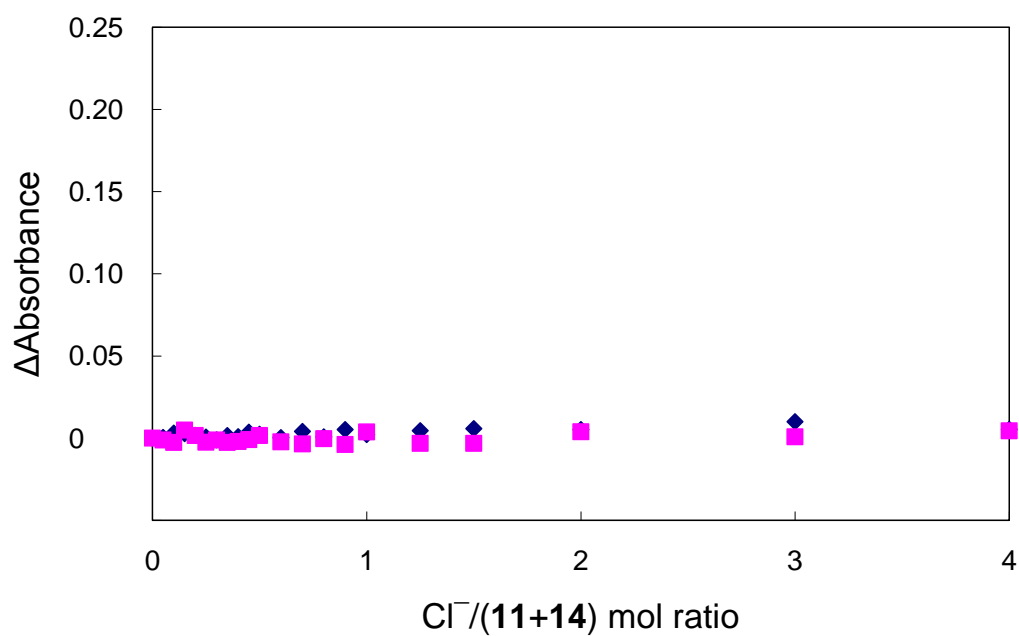


図 4-21. 320 nm (◆) および 348 nm (■) でモニターした化合物 **11** と **14** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の (TBA)Cl による UV スペクトル滴定の滴定曲線. 2 つのプロットはほとんど重なっている.

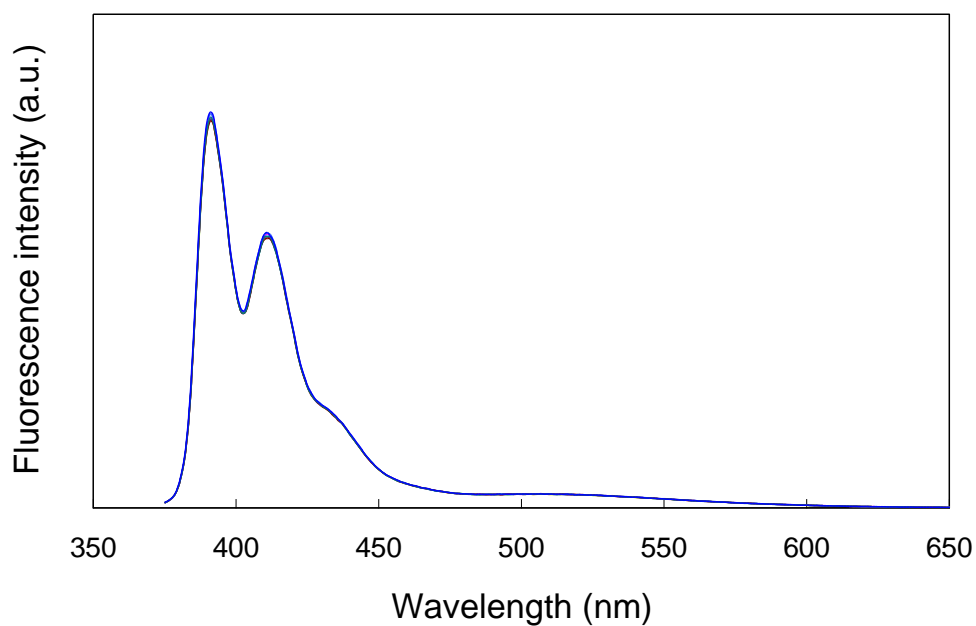


図 4-22. 化合物 **11** と **14** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$  による UV スペクトル滴定.  $(\text{TBA})\text{Cl}/(\mathbf{11}+\mathbf{14})$  の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 365 nm.

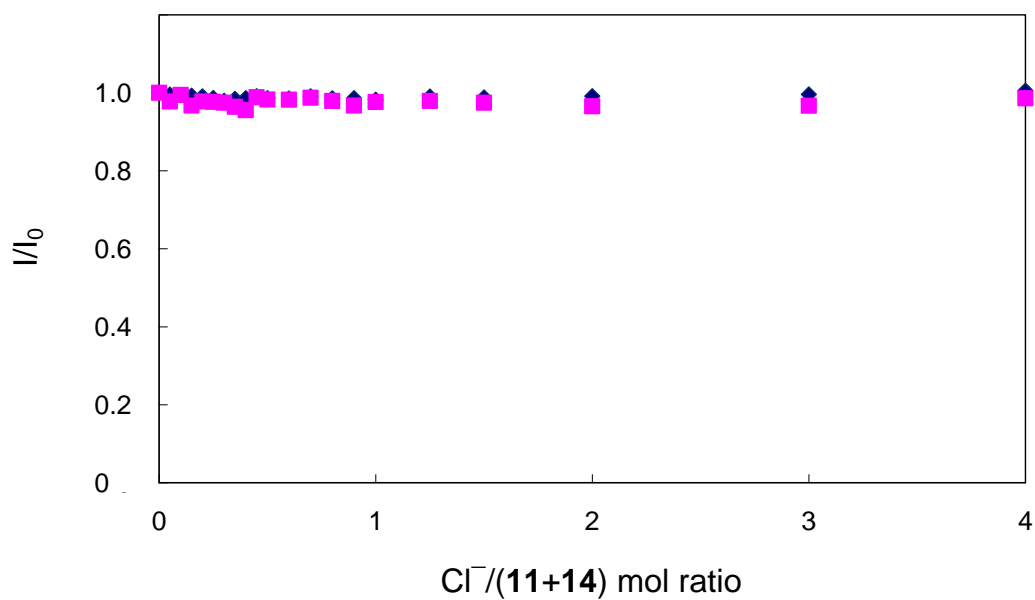


図 4-23. 390 nm (◆)および 511 nm (■)でモニターした化合物 **11** と **14** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$  による蛍光スペクトル滴定の滴定曲線. 励起波長: 365 nm. 2つのプロットはほとんど重なっている.

#### 4-2-2 化合物 **11** と **14** の混合溶液の各種アニオンとの相互作用による UV および蛍光スペクトル変化

化合物 **11** と **14** の混合溶液の各種アニオンによる UV および蛍光スペクトル滴定から求めた滴定曲線を 1 つにまとめると図 4-24, 4-25, 4-26, 4-27 となる. 図 4-25 と図 4-26 はカルボン酸 **11** 由来の吸光度と発光強度比を, 図 4-24 と図 4-27 はスルホンアミド **14** 由来の吸光度と発光強度比をアニオン/(**11**+**14**)の濃度比に対しプロットしたものである. その結果, カルボン酸 **11** 由来の 348 nm の UV スペクトル滴定曲線は 3-2-1-3 で示したように,  $\text{HPO}_4^{2-}$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  で明確な屈曲点をもつ線形応答を示し,  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  および  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  では緩やかな変化を示し,  $\text{Cl}^-$  では吸光度変化を示さなかった. 一方, スルホンアミド **14** 由来の 320 nm の UV スペクトル滴定曲線は 3-3-1-3 で示したように,  $\text{HPO}_4^{2-}$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  による滴定で大きく吸光度変化を示し,  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$  による滴定では吸光度変化はほとんどなかった. また,  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  および  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  で 320 nm の吸光度が濃度比 0.5 付近まで変化しているが, これは, カルボン酸 **11** の吸収スペクトルの範囲が 200 nm ~ 400 nm にあり, 320 nm もアニオンを加えると大きく変化する. このためスルホンアミドの  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  および  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  による滴定曲線は図 4-24 のような変化を示したと考えられる.

一方, カルボン酸 **11** 由来の 390 nm の蛍光滴定曲線は 3-2-1-3 で示したように  $\text{HPO}_4^{2-}$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  で明確な屈曲点をもつ線形応答を示し,  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  および  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  では緩やかな変化を示し,  $\text{Cl}^-$  では発光強度変化を示さなかった. また, スルホンアミド由来の 511 nm での蛍光滴定曲線は 3-3-1-3 で示したように,  $\text{HPO}_4^{2-}$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  による滴定で大きく吸光度変化を示し,  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$  による滴定では吸光度変化はほとんどなかった. しかし, その変化はスルホンアミド **14** のみの滴定曲線とは異なり, 図 4-26 に示すようにカルボン酸由来の 390 nm での発光強度変化が平衡に達したのちに減少している. これはカルボン酸 **11** の共役塩基の塩基性 ( $\text{p}K_b = 10.3$ )<sup>8)</sup> がスルホンアミド **14** の共役塩基の塩基性 ( $\text{p}K_b = 4.1$ )<sup>9)</sup> に

比べ弱い．そのため，カルボン酸 **11** とアニオンがアニオンと先に相互作用し，そののちスルホンアミド **14** とアニオンが相互作用したと考えられる．そのため，390 nm の蛍光が平衡に達したのち，511 nm が変化したと考えられる．このように，アニオン種により滴定曲線の形が異なった．そこで化合物 **11** と **14** の混合溶液とアニオンの相互作用の違いを青色発光と緑色発光程度の違いによる蛍光色の違いとして実際に肉眼で観察できると考えた．

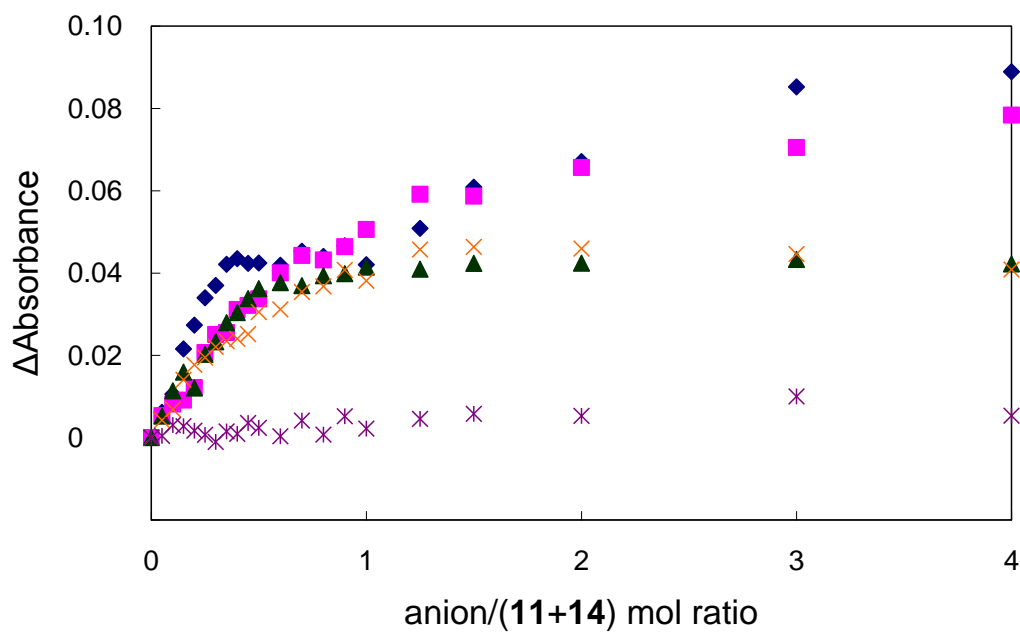


図 4-24. 320 nm でモニターした化合物 **11** と **14** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L, CH<sub>3</sub>CN) の各種アニオンによる UV スペクトル滴定曲線. HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (◆), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (■), H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> (▲), H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> (×), Cl<sup>-</sup> (\*).

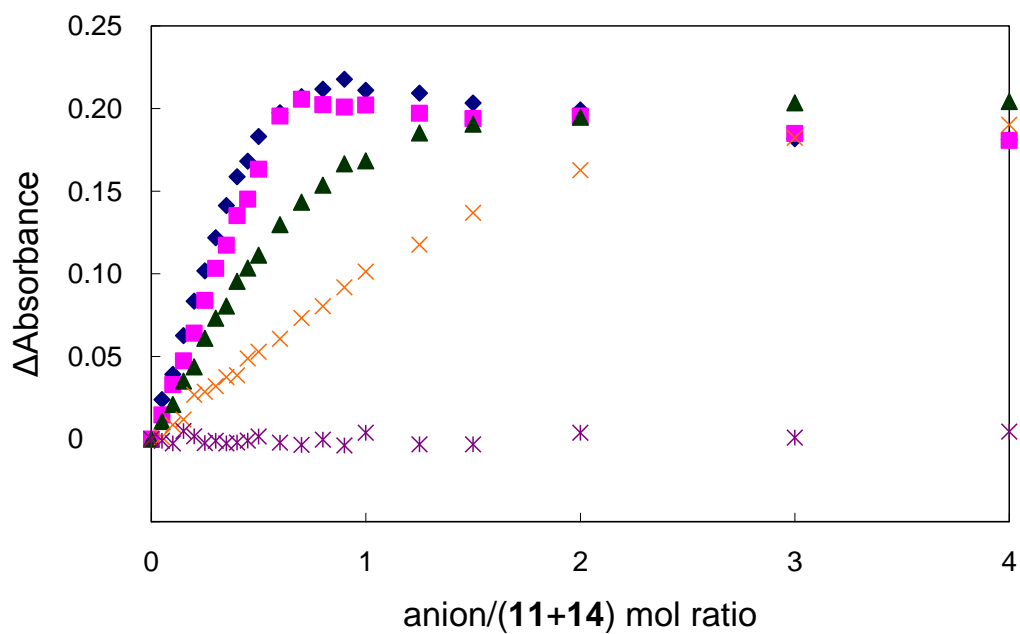


図 4-25. 348 nm でモニターした化合物 **11** と **14** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L, CH<sub>3</sub>CN) の各種アニオンによる UV スペクトル滴定曲線. HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (◆), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (■), H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> (▲), H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> (×), Cl<sup>-</sup> (\*).



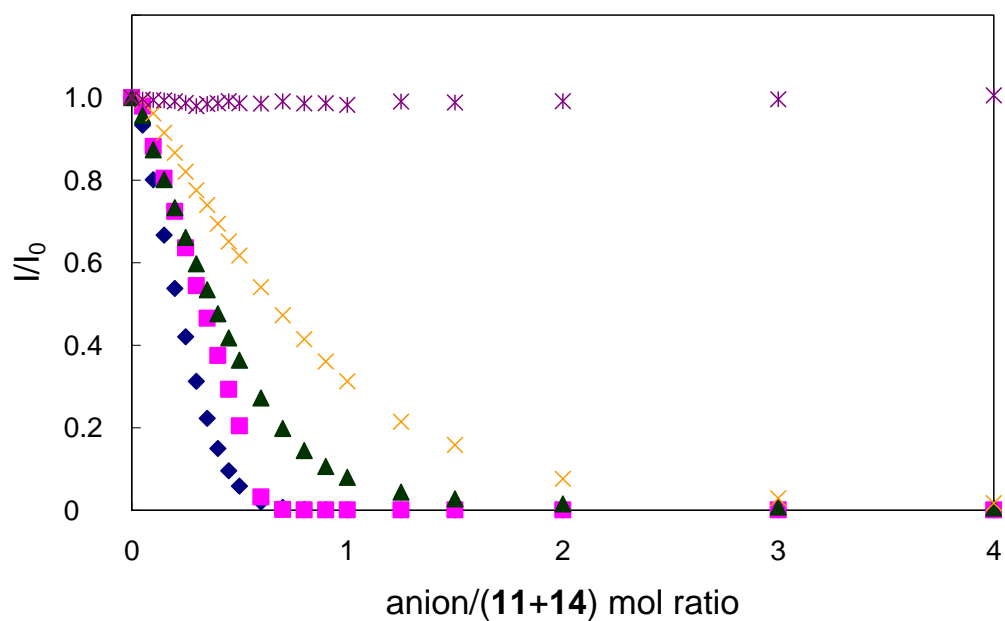


図 4-26. 390 nm でモニターした化合物 **11** と **14** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の各種アニオンによる蛍光スペクトル滴定曲線.  $\text{HPO}_4^{2-}$  (◆),  $\text{SO}_4^{2-}$  (■),  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  (▲),  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (×),  $\text{Cl}^-$  (\*). 励起波長: 365 nm.

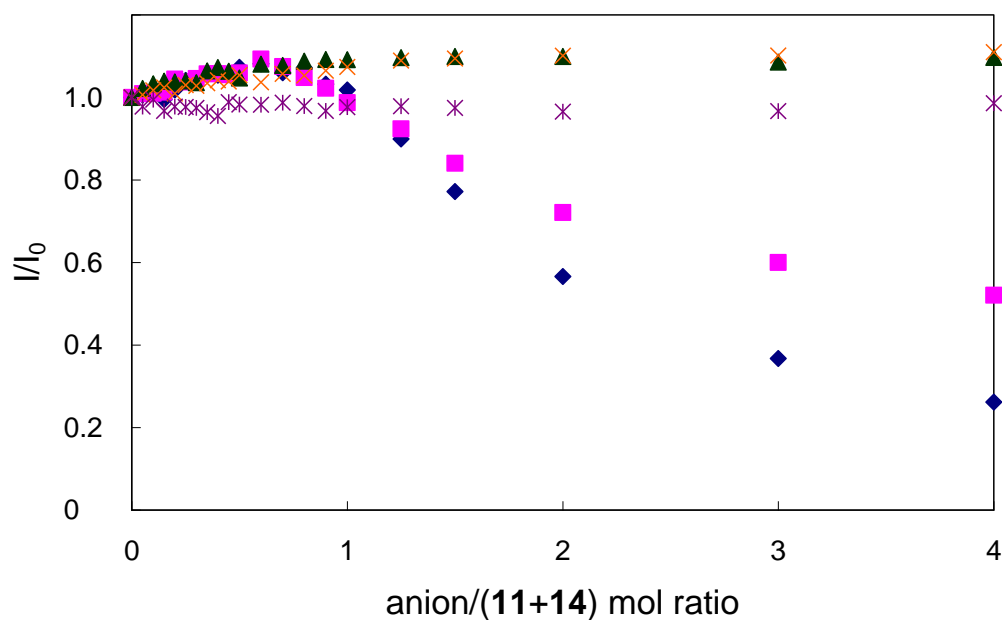


図 4-27. 511 nm でモニターした化合物 **11** と **14** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の各種アニオンによる蛍光スペクトル滴定曲線.  $\text{HPO}_4^{2-}$  (◆),  $\text{SO}_4^{2-}$  (■),  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  (▲),  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (×),  $\text{Cl}^-$  (\*). 励起波長: 365 nm.

#### 4-2-3 化合物 11 と 14 の混合溶液を用いた蛍光色変化によるアニオン識別

まず、化合物 11 と 14 の混合アセトニトリル溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L) を 365 nm の紫外光で励起したところ、薄い青色の発光が見られた。この混合溶液にアニオンを加えると蛍光滴定から、B (青)→C (シアン)→G (緑)の発光色の範囲でアニオン種の違いを識別することができると考えた。そこで、化合物 11 と 14 の混合溶液に各種アニオンをアニオン/(11+14)の濃度比が 0.5, 1 になるようアニオンを加えた溶液を 365 nm で励起しその蛍光色を観察した。カルボン酸 11 単体 (図 4-28)やスルホンアミド 14 単体 (図 4-29)の場合、アニオンの存在を青色蛍光や緑色蛍光での濃淡のみでアニオンを見分けられる。それに対し、化合物 11 と 14 の混合溶液では各種アニオンをアニオン/(11+14)の濃度比 0.5 で混合した場合、 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ を加えたものはシアンに近く、 $\text{SO}_4^{2-}$ を加えたものは青みがかった緑、 $\text{HPO}_4^{2-}$ を加えたものは緑色の蛍光を示し、アニオンの違いを明確に色の違いとして識別することができた (図 4-30)。さらにアニオンの濃度比 2 で混合すると、カルボン酸 11 単体の場合  $\text{HPO}_4^{2-}$ および  $\text{SO}_4^{2-}$ では完全に消光した。また、 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ではほとんど消光し、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ では若干消光した。そのため  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ を見分けることができた。しかし、 $\text{HPO}_4^{2-}$ と  $\text{SO}_4^{2-}$ を見分けることができなかった (図 4-31)。そして、スルホンアミド 14 単体の場合も、 $\text{HPO}_4^{2-}$ と  $\text{SO}_4^{2-}$ とをほとんど区別できなかった (図 4-32)。一方、化合物 11 と 14 の混合溶液では  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ を加えたものではシアン、 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ を加えたものでは青みがかった緑、 $\text{SO}_4^{2-}$ を加えたものでは緑色、 $\text{HPO}_4^{2-}$ を加えたものでは薄い緑色を示した (図 4-33)。このように化合物 11 と 14 の混合溶液を用いることにより各種アニオンを B (青)→C (シアン)→G (緑)亘る範囲の発光色違いとして各種アニオンを見分けることに成功した。

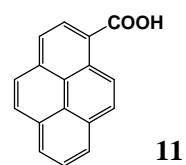
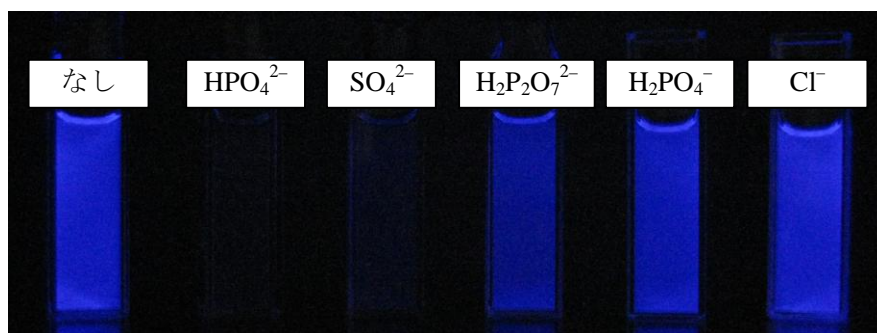


図 4-28. カルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) に等モル量の各種 TBA 塩を加えたときの蛍光消光. 励起波長: 365 nm.

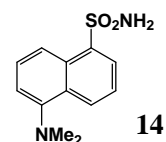
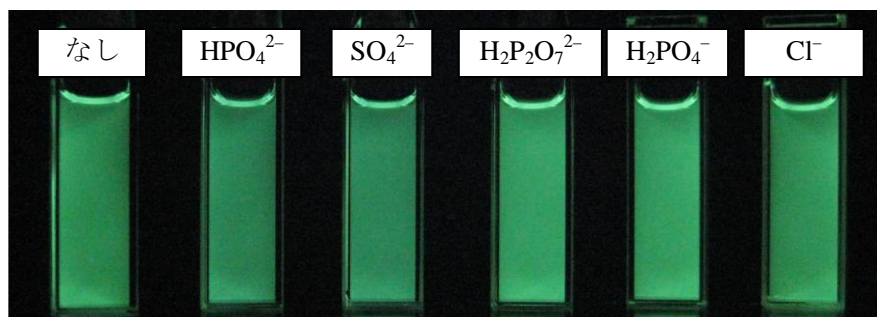


図 4-29. スルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) に等モル量の各種 TBA 塩を加えたときの蛍光消光. 励起波長: 365 nm.

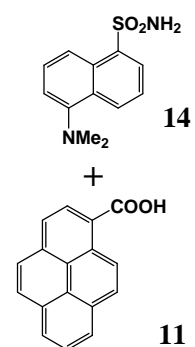
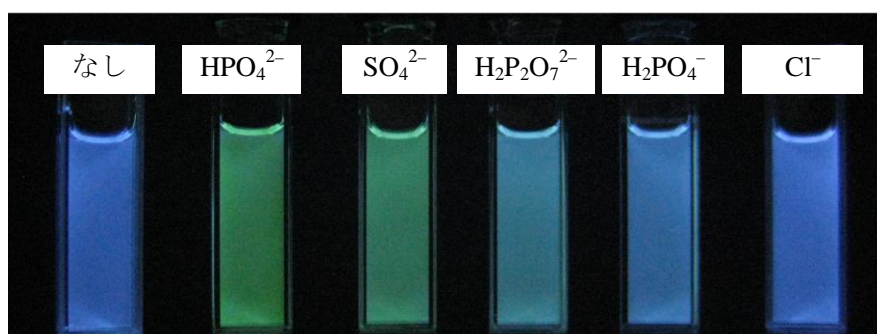


図 4-30. 化合物 **11** と **14** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) に 0.5 倍モル量の各種 TBA 塩を加えたときの蛍光消光. 励起波長: 365 nm.

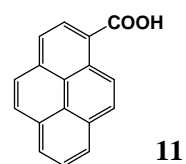
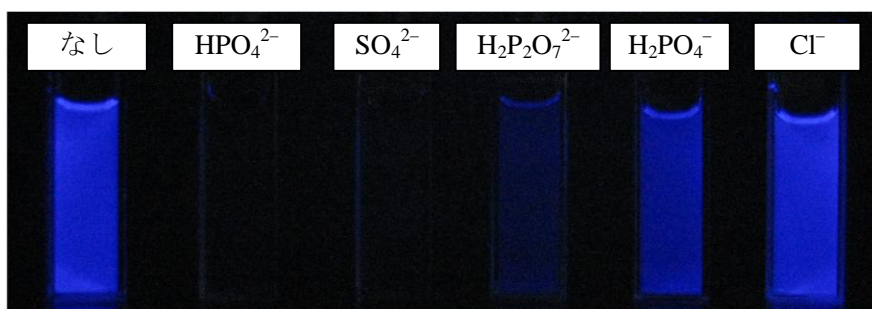


図 4-31. カルボン酸 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) に 2 倍量の各種 TBA 塩を加えたときの蛍光消光. 励起波長: 365 nm.

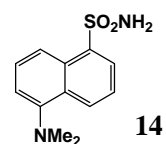
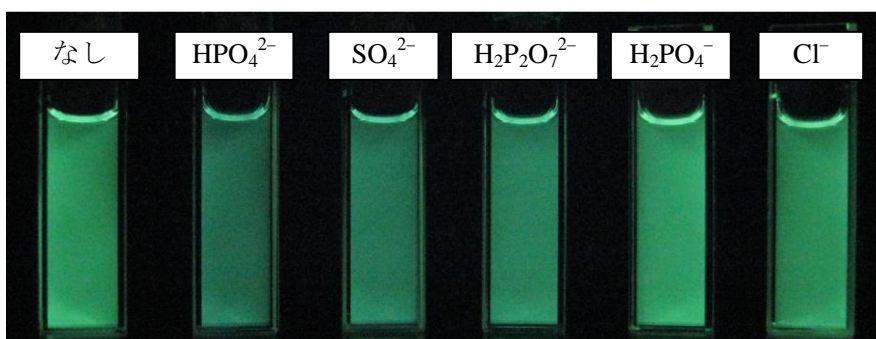


図 4-32. スルホンアミド **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) に 2 倍量の各種 TBA 塩を加えたときの蛍光消光. 励起波長: 365 nm.

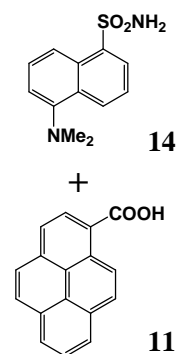
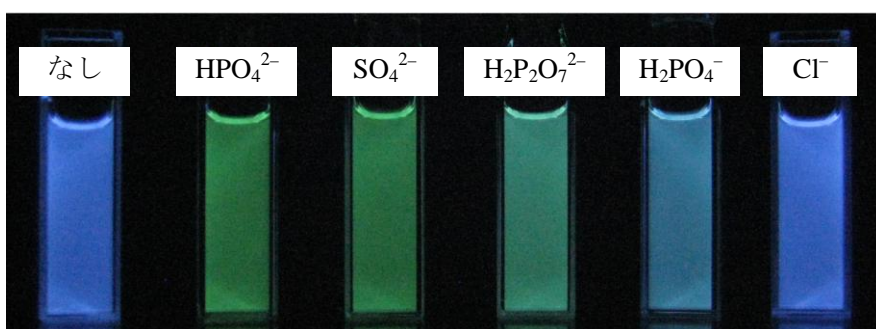
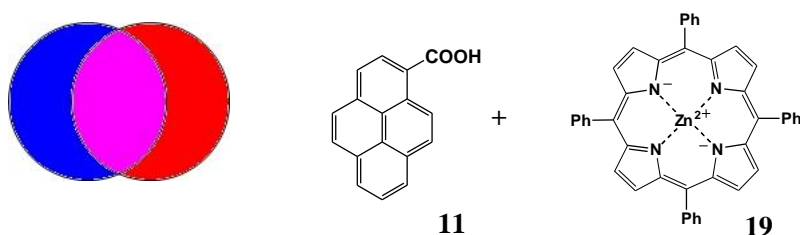


図 4-33. 化合物 **11** と **14** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) に等モル量の各種 TBA 塩を加えたときの蛍光消光. 励起波長: 365 nm.

#### 4-3 1-ピレンカルボン酸 (11)とテトラフェニルポルフィリン亜鉛(II)錯体 (19)の混合アセトニトリル溶液による各種アニオンの識別

3-2で示したようにカルボン酸 **11** は青色発光を, 3-4で示したようにポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** は赤色蛍光を示す. また, カルボン酸 **11** を用いるとは  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ をその発光度合いの違いにより識別できた. 一方, ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** はアニオンによる蛍光色の変化はほとんど見られなかった. そこで, この 2 つの化合物を混合することにより R (青)  $\rightarrow$  M(マゼンダ) $\rightarrow$  R(赤)亘る範囲の蛍光色変化としてアニオンの存在を識別できると考えた. まず, 化合物 **11** と **19** の混合溶液の各種アニオンとの相互作用を調べるため UV-vis, 蛍光スペクトル滴定を行なった.



##### 4-3-1 化合物 **11** と **19** の混合溶液の各種アニオンによる UV-vis および蛍光スペクトル滴定

カルボン酸 **11** とポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の混合アセトニトリル溶液の UV-vis, 蛍光スペクトルの測定を行なった. 混合溶液のカルボン酸 **11** とポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の混合比率を 1:1 に設定し, 混合溶液の濃度は  $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L になるよう調整した. 混合後の化合物 **11** および化合物 **19** の各濃度は  $[\text{11}] = [\text{19}] = 2.0 \times 10^{-5}$  mol/L である. これ以降, 混合溶液の濃度はプローブ化合物の合計濃度を示す. 化合物 **11** と **19** の混合溶液は, 350 nm, 555 nm, 596 nm に吸収極大をもつ吸収スペクトルを示した. さらに 420 nm 付近にポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** 由来の最大の吸収極大を示した (図 4-34). また, この化合物 **11** と **19** の混合溶液の吸収スペクトルはそれぞれ単体の吸収スペクトルを足し合わせたスペクトルとほぼ同じ吸収スペクトルを示した. このことからカルボン酸 **11** とポルフィリン亜鉛(II)錯

体 **19** の間には相互作用はないと言える。

また、カルボン酸 **11** とポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の混合アセトニトリル溶液は 365 nm の紫外光で励起すると 390 nm, 438 nm, 603 nm, 657 nm で発光極大をもつ蛍光スペクトルを示した (図 4-35)。この化合物 **11** と **19** の混合溶液の発光スペクトルはそれぞれ単体の発光スペクトルを足し合わせたスペクトルと異なり、カルボン酸 **11** 単体では 370~450 nm までは発光が見られるが、混合溶液の発光スペクトルは 420 nm 付近の発光が完全に消光している。これは、ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** がこの波長領域の蛍光を吸収しているためである。それ以外の発光スペクトルはそれぞれを足し合わせたほぼ同じで、このことからカルボン酸 **11** とポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の大きな相互作用はないことが示された。

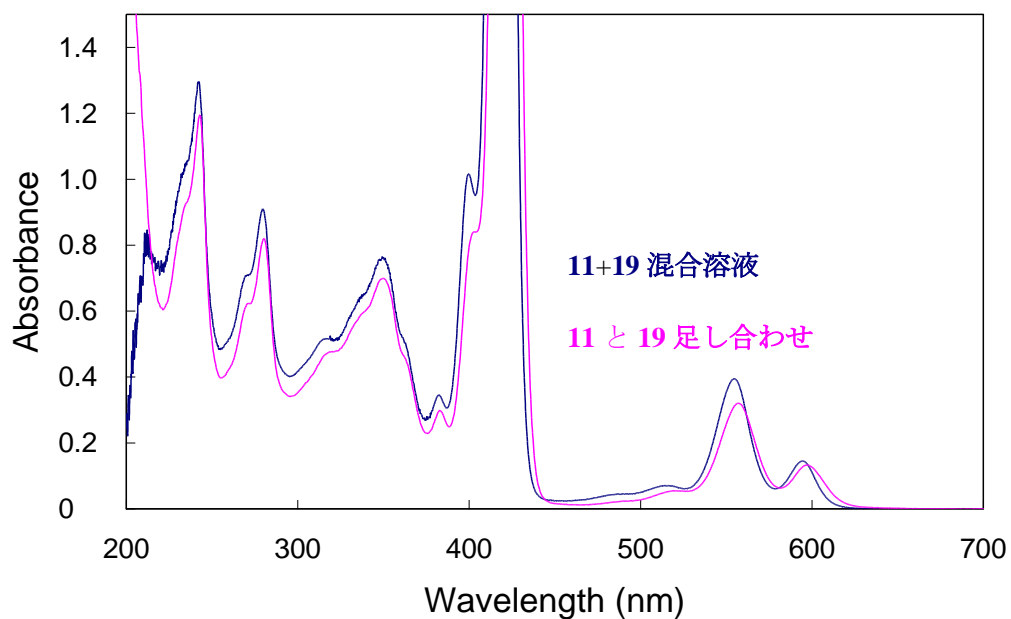


図 4-34. 化合物 **11** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の UV-vis スペクトル (—) および化合物 **11** ( $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 化合物 **19** ( $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) 単体の UV-vis スペクトルを足しあわしたもの (—).

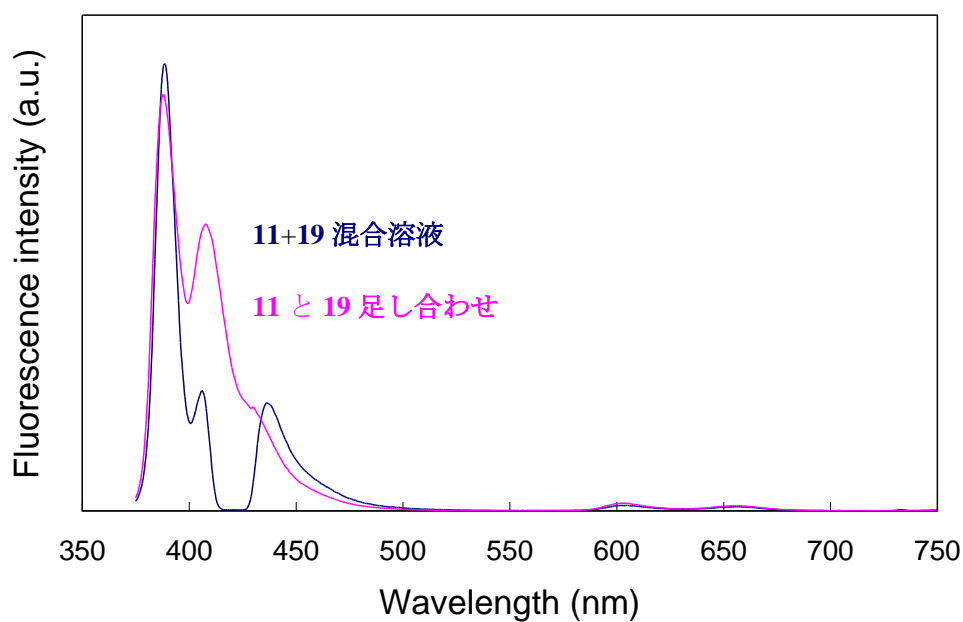


図 4-35. 化合物 **11** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の蛍光スペクトル (—) および化合物 **11** ( $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 化合物 **19** ( $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) 単体の蛍光スペクトルを足しあわしたもの (—). 励起波長: 化合物 **11**: 350 nm, 化合物 **19**: 420 nm, 混合溶液: 365 nm.

#### 4-3-1-1 化合物 11 と 19 の混合溶液の $\text{HPO}_4^{2-}$ による UV-vis および蛍光スペクトル滴定

化合物 11 と 19 の混合アセトニトリル溶液の  $\text{HPO}_4^{2-}$  による UV-vis および蛍光スペクトル滴定を行なった. 4-2-1 で示したように化合物 11 と 19 の混合溶液は 350 nm, 555 nm, 596 nm に吸収極大をもつ吸収スペクトルを示す. これに  $\text{HPO}_4^{2-}$  を加えると吸収スペクトルは変化し, 348 nm の吸光度が増加し, 555 nm の吸収極大は赤方移動をしながら変化した (図 4-36). このときの 348 nm および 555 nm の吸光度変化をアニオン/(11+19)の濃度比に対しプロットしたところ, 348 nm の吸光度はアニオンを加えた直後から増加し, 濃度比 0.5 で明確な屈曲点を示す線形応答を示した. また, 555 nm の吸光度は 348 nm とほぼ同じ変化を示したが, 348 nm の変化に比べ吸光度変化量は少なかった (図 4-37).

一方, 化合物 11 と 19 の混合溶液を 365 nm の紫外光で励起すると, 390 nm, 438 nm, 603 nm, 657 nm に発光極大をもつ発光スペクトルを示した. これに  $\text{HPO}_4^{2-}$  を加えると蛍光スペクトルは変化し, 発光強度は減少した. 特に 390 nm および 438 nm の発光は完全に消光した (図 4-38). このときの 390 nm と 603 nm の発光強度を基準にした発光強度比 ( $I/I_0$ ) をアニオン/(11+19)の濃度比に対しプロットしたところ, 390 nm の強度比曲線はアニオンを加えた直後に減少し濃度比 0.5 で明確な屈曲点を示す線形応答を示した. また, 603 nm の強度比曲線もアニオンを入れた直後から濃度比 0.5 まで減少したが, 390 nm の変化に比べ変化量は少なかった (図 4-39).



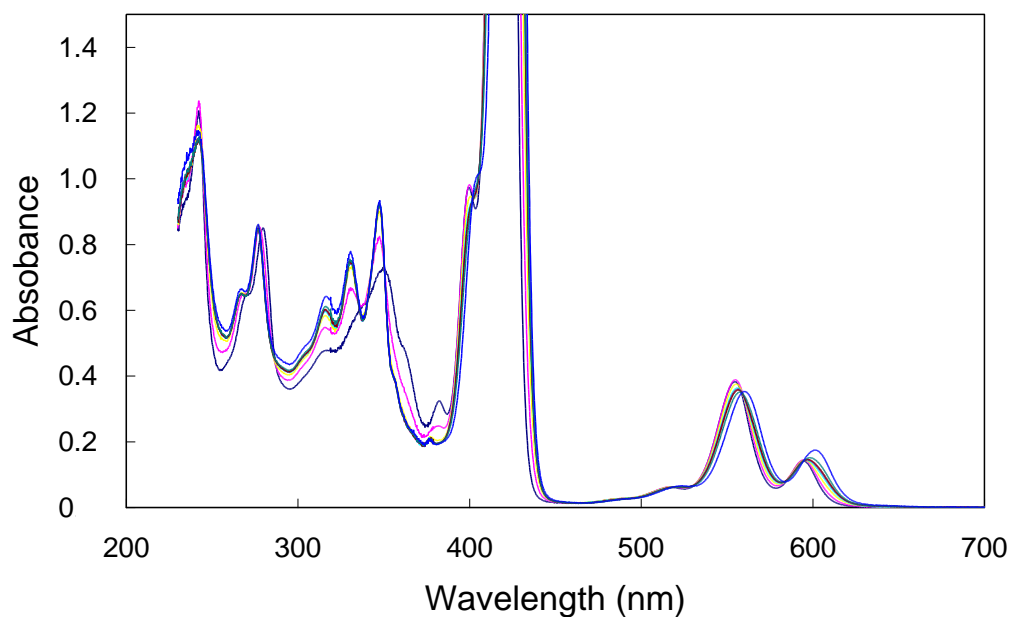


図 4-36. 化合物 **11** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$  による UV-vis スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4/(\mathbf{11}+\mathbf{19})$  の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

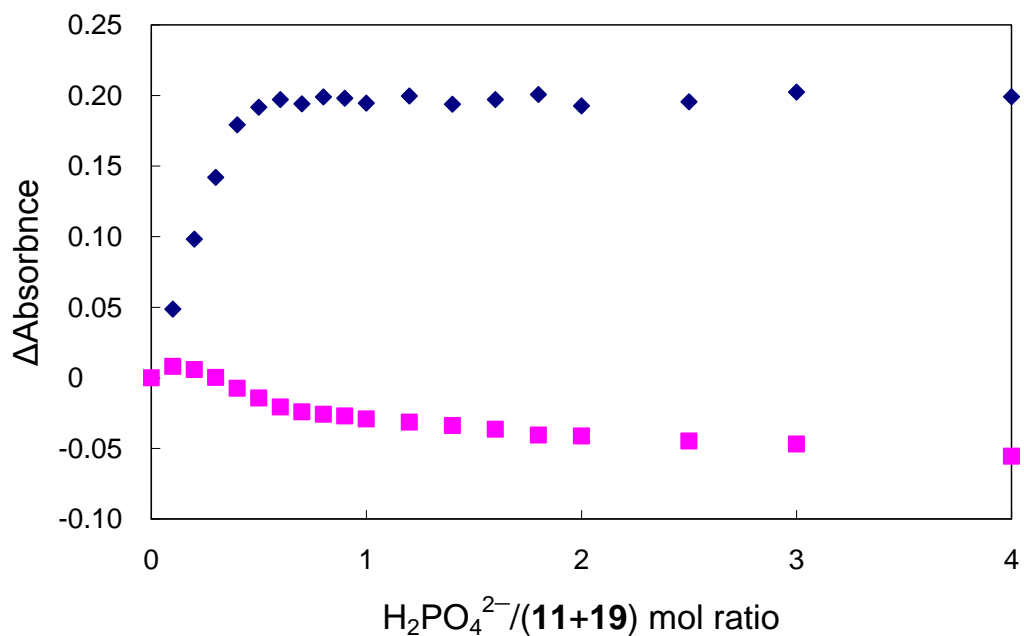


図 4-37. 348 nm (◆) および 555 nm (■) でモニターした化合物 **11** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$  による UV-vis スペクトル滴定曲線.

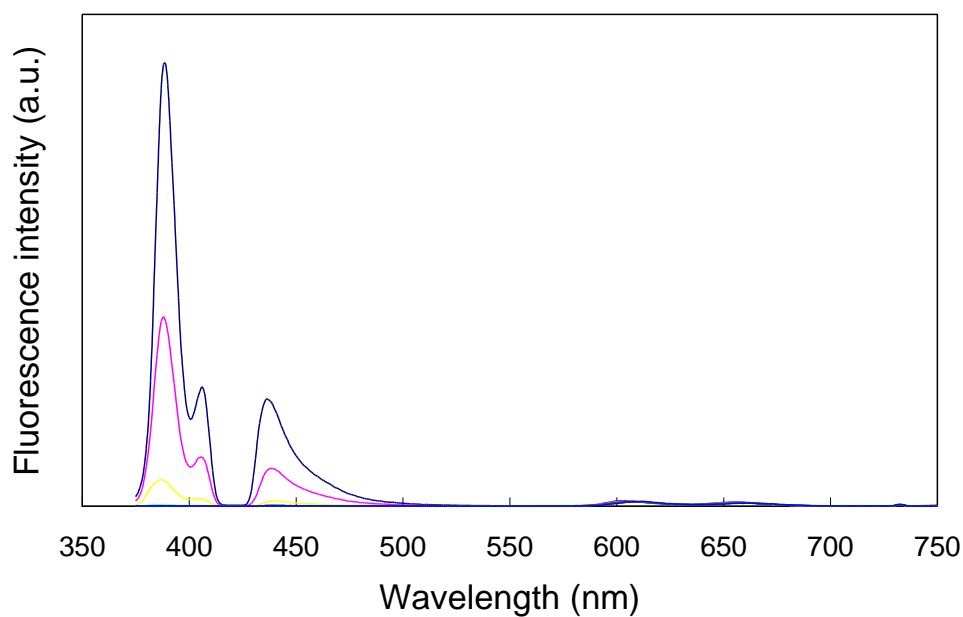


図 4-38. 化合物 **11** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$  による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4/(\mathbf{11}+\mathbf{19})$  の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 365 nm.

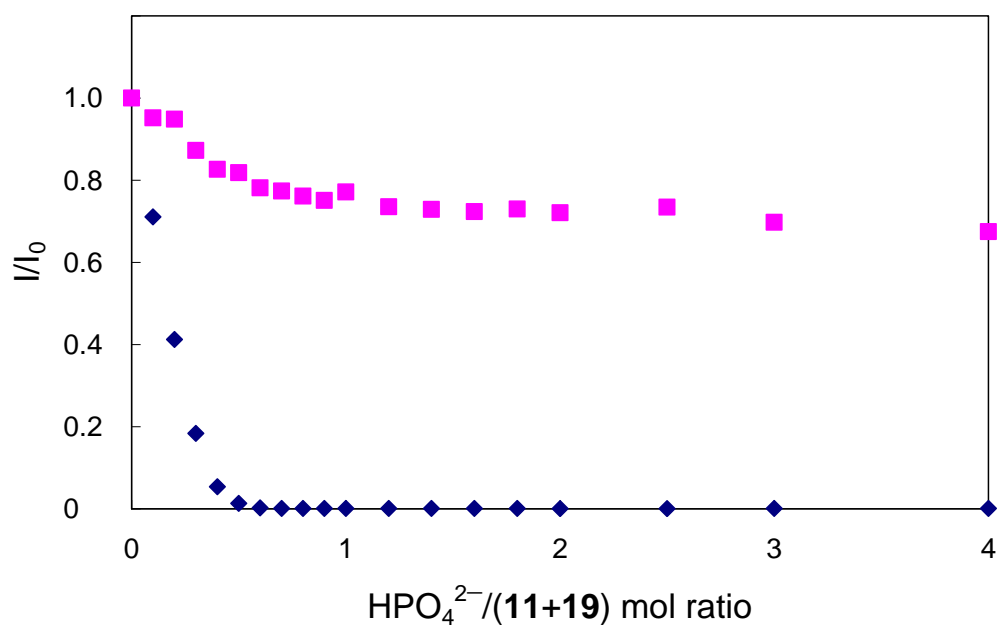


図 4-39. 390 nm (◆)および 603 nm (■)でモニターした化合物 **11** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$  による蛍光スペクトル滴定曲線. 励起波長: 365 nm.

#### 4-3-1-2 化合物 11 と 19 の混合溶液の $\text{SO}_4^{2-}$ による UV-vis および蛍光スペクトル滴定

化合物 11 と 19 の混合アセトニトリル溶液の  $\text{SO}_4^{2-}$  による UV-vis および蛍光スペクトル滴定を行なった。化合物 11 と 19 の混合溶液に  $\text{SO}_4^{2-}$  を加えると吸収スペクトルは大きく変化した。348 nm の吸光度が増加した。また、555 nm の吸光度は 348 nm の増加と共に変化した (図 4-40)。このときの 348 nm および 555 nm の吸光度変化を  $\text{SO}_4^{2-}/(11+19)$  の濃度比に対しプロットしたところ、348 nm の吸光度変化は明確な屈曲点を濃度比 0.5 で示す線形応答となった。また、555 nm の吸光度は 348 nm と同様の変化を示したが、348 nm の変化に比べ吸光度変化量は少なかった (図 4-41)。

一方、化合物 11 と 19 の混合溶液に  $\text{SO}_4^{2-}$  を加えると発光スペクトルは変化し、390 nm の発光強度は減少し、そののち蛍光は完全に消光した。また、390 nm の発光強度の減少と共に 603 nm の発光強度も減少したが、その領域の蛍光は完全に消光はしなかった (図 4-42)。このときの 390 nm および 603 nm の発光強度を基準にした発光強度比 ( $I/I_0$ ) を  $\text{SO}_4^{2-}/(11+19)$  の濃度比に対しプロットしたところ、390 nm の発光強度比ではアニオンを加えた直後に減少し濃度比 0.5 で明確な屈曲点を示す線形応答となった。また、603 nm でも 390 nm と同様の変化を示したが、390 nm に比べ発光強度比の減少量は少なかった (図 4-43)。

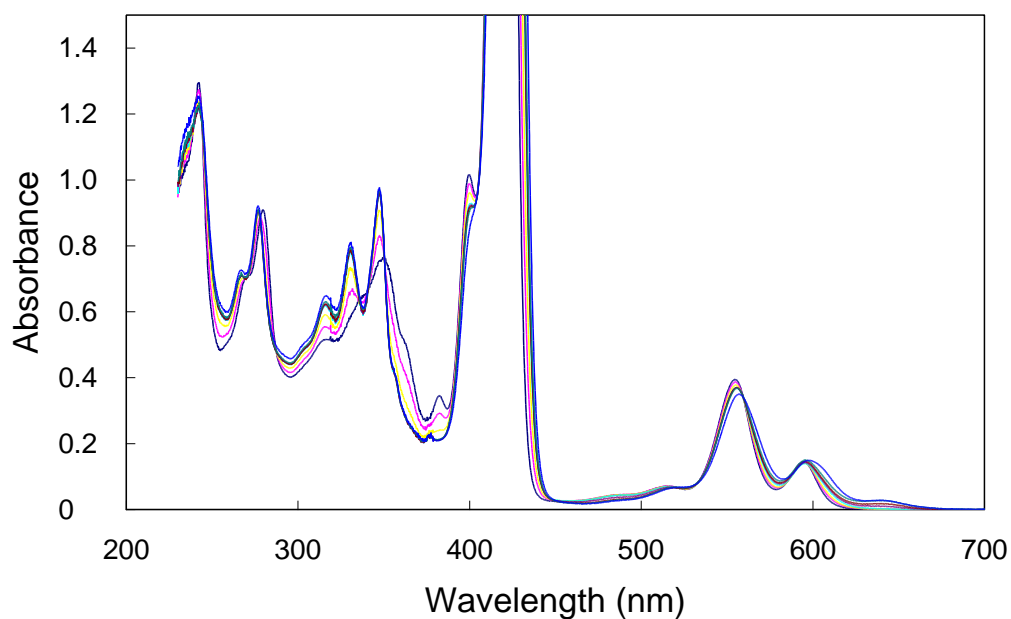


図 4-40. 化合物 **11** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による UV-vis スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  と混合溶液/濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

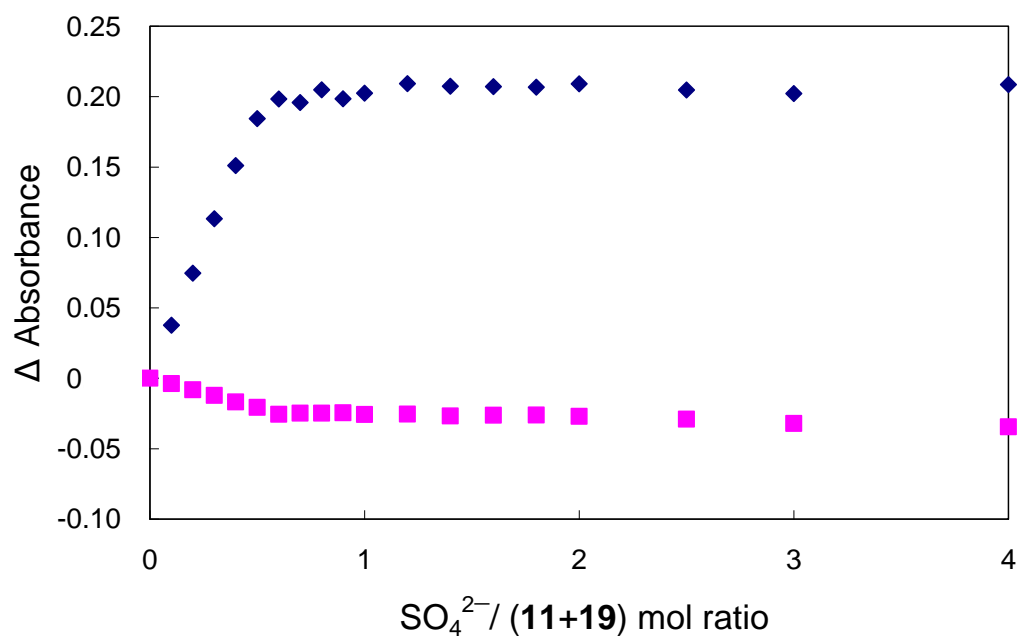


図 4-41. 348 nm (◆)および 555 nm (■)でモニターした化合物 **11** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による UV-vis スペクトル滴定曲線.

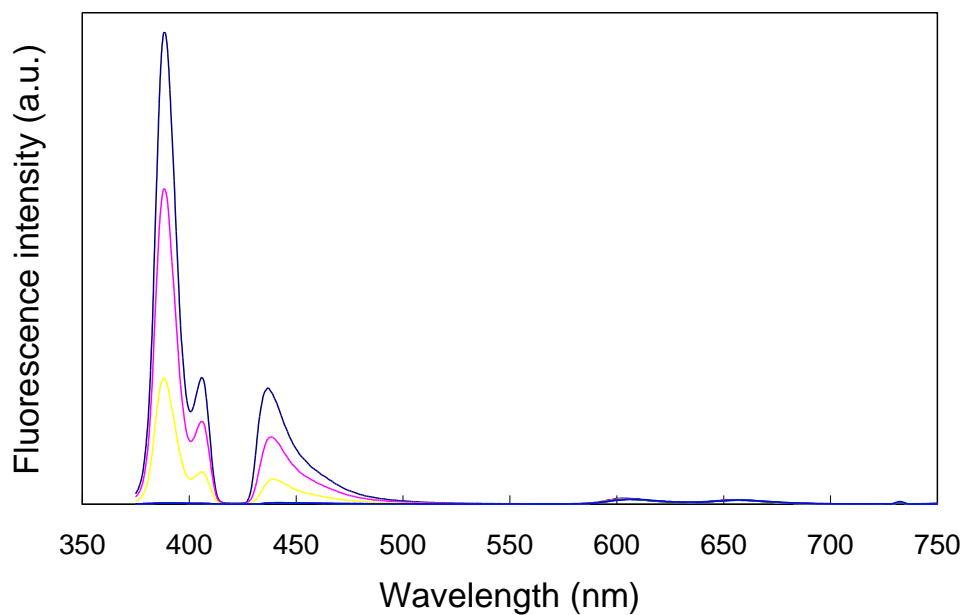


図 4-42. 化合物 **11** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  と混合溶液/濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 365 nm.

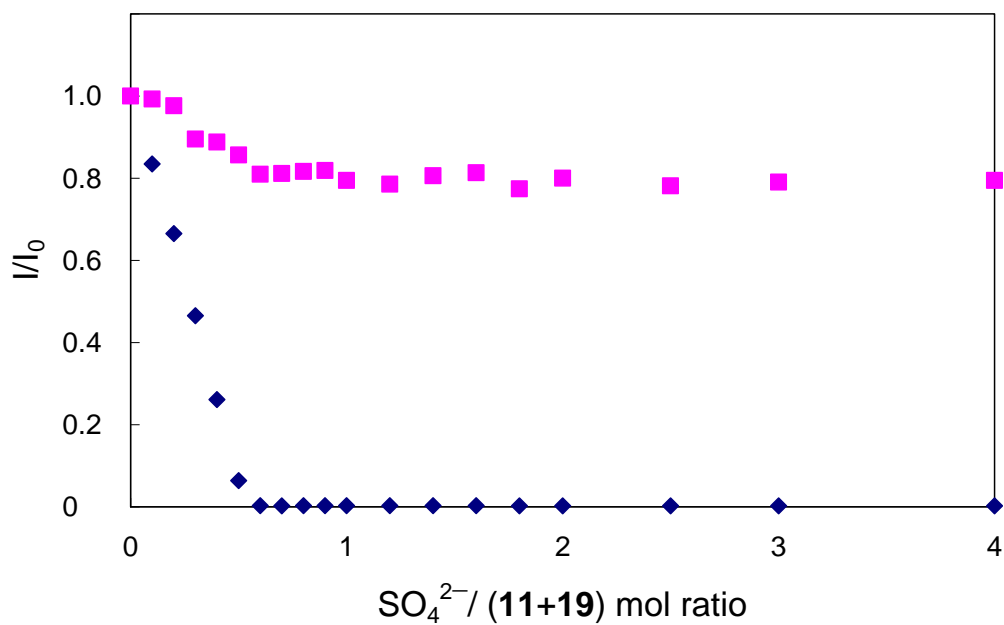


図 4-43. 390 nm (◆)および 603 nm (■)でモニターした化合物 **11** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による蛍光スペクトル滴定曲線. 励起波長: 365 nm.

#### 4-3-1-3 化合物 11 と 19 の混合溶液の $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ による UV-vis および蛍光スペクトル滴定

化合物 11 と 19 の混合アセトニトリル溶液の  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  による UV-vis および蛍光スペクトル滴定を行なった．化合物 11 と 19 混合溶液に  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  を加えると吸収スペクトルは変化した，348 nm で吸光度が増加した．また，348 nm の変化と共に 555 nm の吸光度が減少した (図 4-44)．このときの 348 nm および 555 nm の吸光度変化を  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}/(11+19)$  の濃度比に対しプロットしたところ，348 nm の吸光度変化では線形応答となったが，明確な屈曲点を示さず緩やかな変化となった．また，555 nm の吸光度でも 348 nm と同様に明確な屈曲点を示さずなだらかな変化を示したが，348 nm の変化に比べ吸光度変化量は少なかった (図 4-45)．

一方，化合物 11, 19 混合溶液に  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  を加えると蛍光スペクトルは変化し 390 nm の発光強度は徐々に減少し，最終的にこの領域の蛍光は完全に消光した．また，603 nm の発光強度では 390 nm が減少すると共に減少した．しかし 603 nm の蛍光が完全に消光はしなかった (図 4-46)．このときの 390 nm および 603 nm の発光強度を基準にした発光強度比 ( $I/I_0$ ) を  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}/(11+19)$  の濃度比に対しプロットしたところ，390 nm の発光強度比変化では線形応答を示したが，緩やかな変化となった．また，603 nm の発光強度でも 390 nm の発光強度変化と共に減少し，明確な屈曲点は示さずなだらかな線形応答となった (図 4-47)．

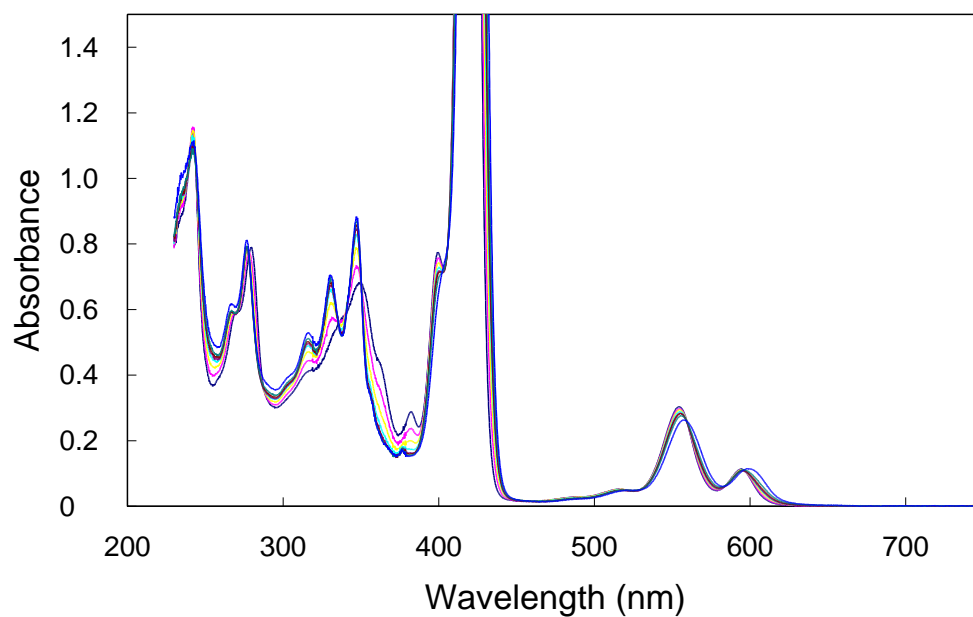


図 4-44. 化合物 **11** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  による UV-vis スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7/(\mathbf{11}+\mathbf{19})$  の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

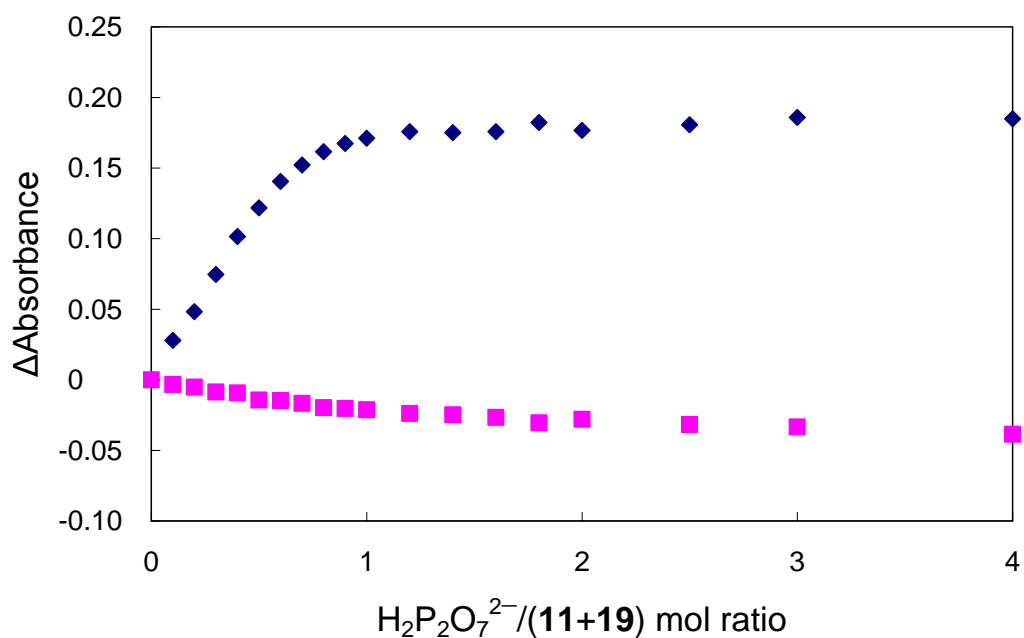


図 4-45. 348 nm (◆)および 555 nm (■)でモニターした化合物 **11** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  による UV-vis スペクトル滴定曲線.

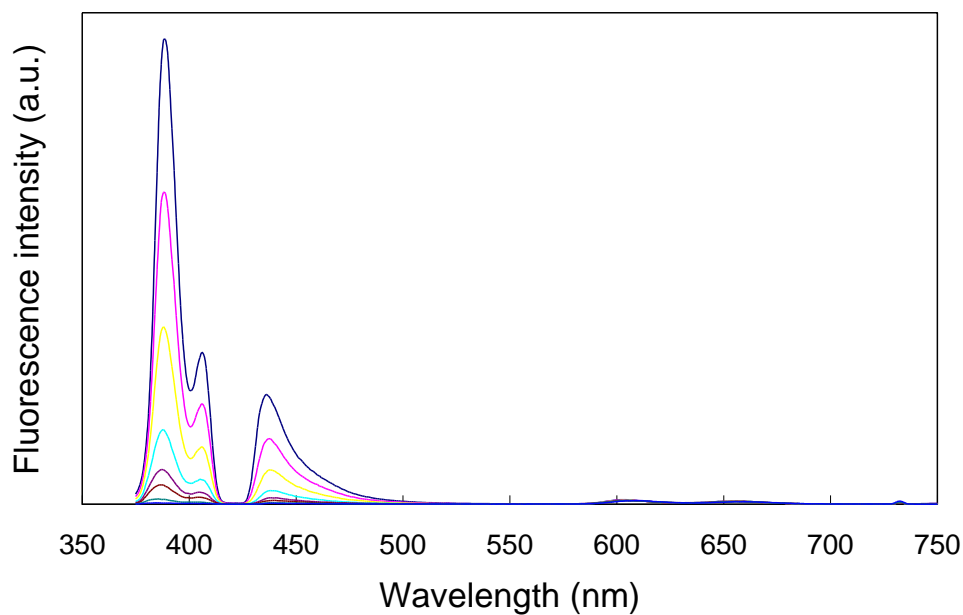


図 4-46. 化合物 **11** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  と混合溶液/濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 365 nm.

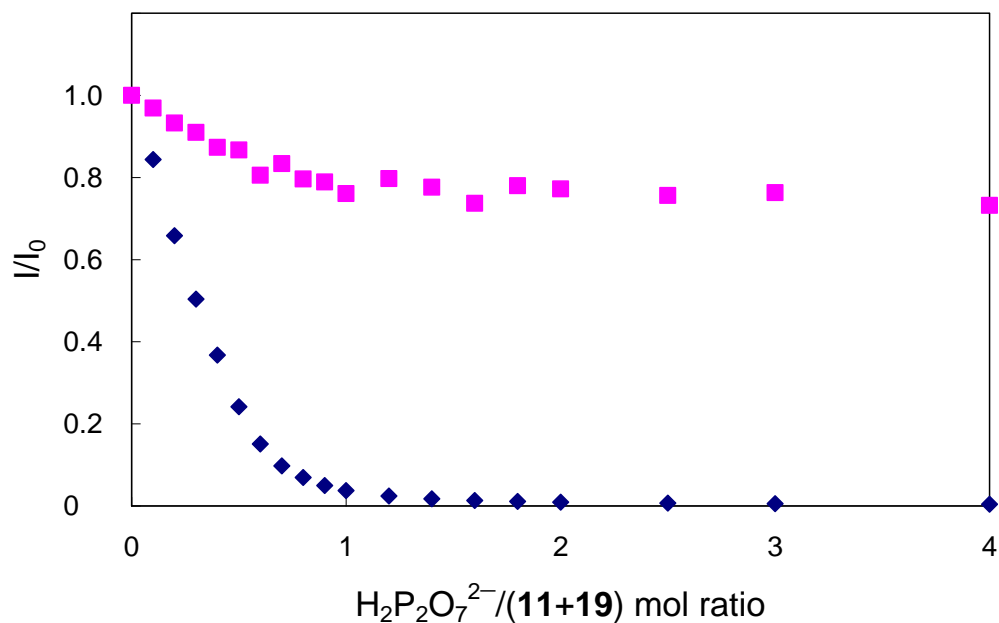


図 4-47. 390 nm (◆)および 603 nm (■)でモニターした化合物 **11** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  による蛍光スペクトル滴定の滴定曲線. 励起波長: 365 nm.



#### 4-3-1-4 化合物 11 と 19 の混合溶液の $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ による UV-vis および蛍光スペクトル滴定

化合物 11 と 19 の混合アセトニトリル溶液の  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  による UV-vis, 蛍光スペクトル滴定を行なった. 化合物 11 と 19 の混合溶液に  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  を加えると吸収スペクトルは変化し, 348 nm で吸光度が増加した. さらに, 348 nm の変化と共に 555 nm の吸光度が減少した (図 4-48). このときの 348 nm および 555 nm の吸光度変化を  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/(\mathbf{11}+\mathbf{19})$  の濃度比に対しプロットしたところ, 348 nm の吸光度変化では線形応答を示したが明確な屈曲点を示さず緩やかな変化になり濃度比 2 まで変化が続いた. また, 555 nm の吸光度でも 348 nm の吸光度変化と同様に明確な屈曲点を示さずなだらかな変化を示したが, 348 nm の変化に比べ吸光度変化量は少なかった (図 4-49).

一方, 化合物 11 と 19 の混合溶液に  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  を加えると蛍光スペクトルは徐々に変化した. 390 nm の発光強度は徐々に減少し, そののちこの領域の蛍光は完全に消光した. また, 603 nm の蛍光強度も 390 nm の減少と共に減少した (図 4-50). このときの 390 nm および 603 nm の発光強度を基準にした発光強度比 ( $I/I_0$ ) を  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/(\mathbf{11}+\mathbf{19})$  の濃度比に対しプロットしたところ, 390 nm の発光強度では明確な屈曲点は示さず緩やかな線形応答となり, 濃度比 2 でほぼ完全に消光した. また, 603 nm の発光強度でも 390 nm と同様の変化を示したが, その発光強度比の減少量は小さいかった (図 4-51).

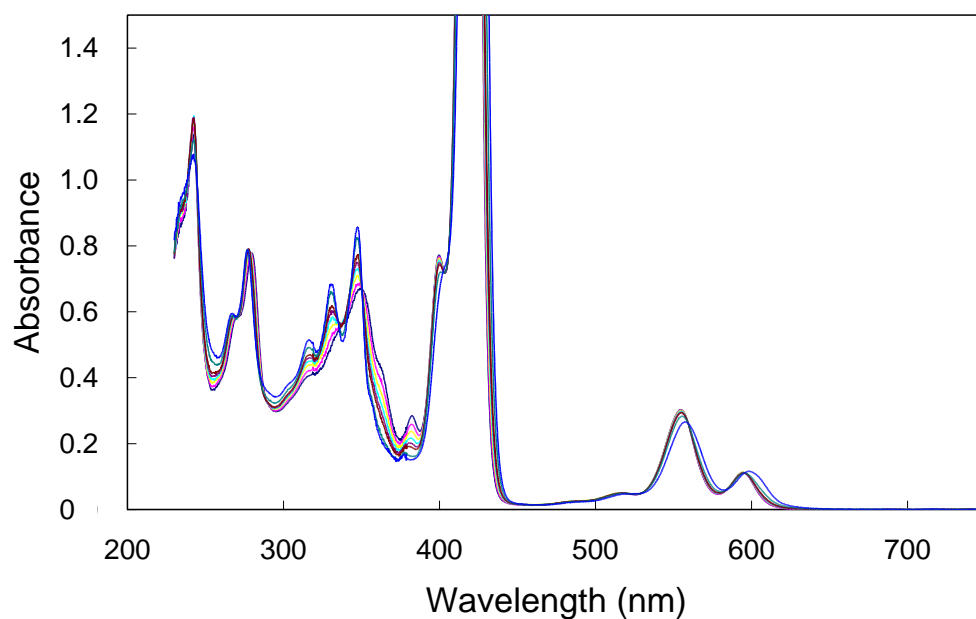


図 4-48. 化合物 **11** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$  による UV-vis スペクトル滴定.  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$  と混合溶液の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

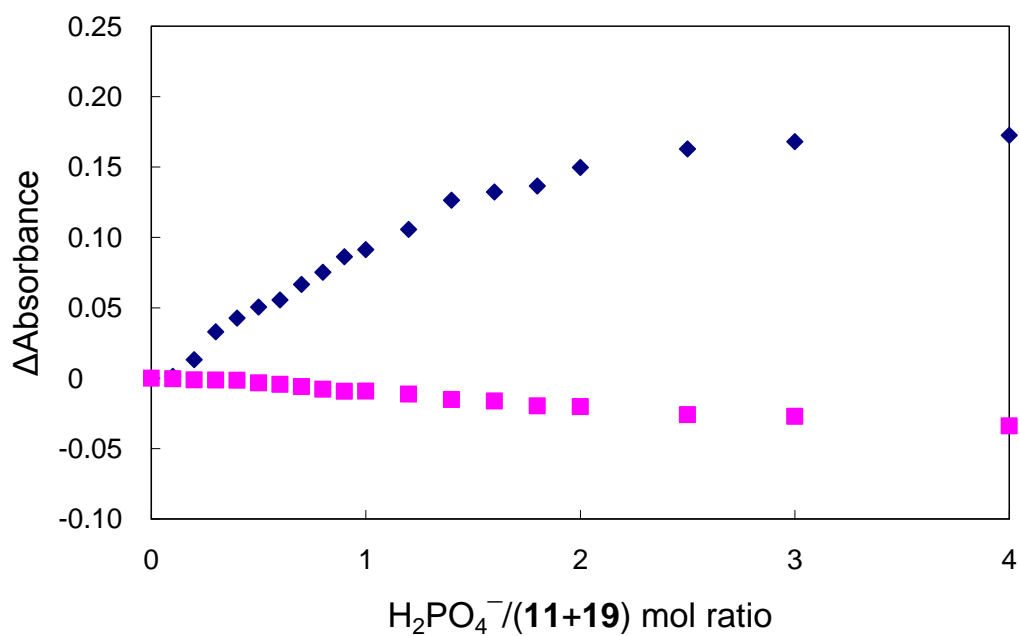


図 4-49. 348 nm (◆)および 555 nm (■)でモニターした化合物 **11** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$  による UV-vis スペクトル滴定曲線.

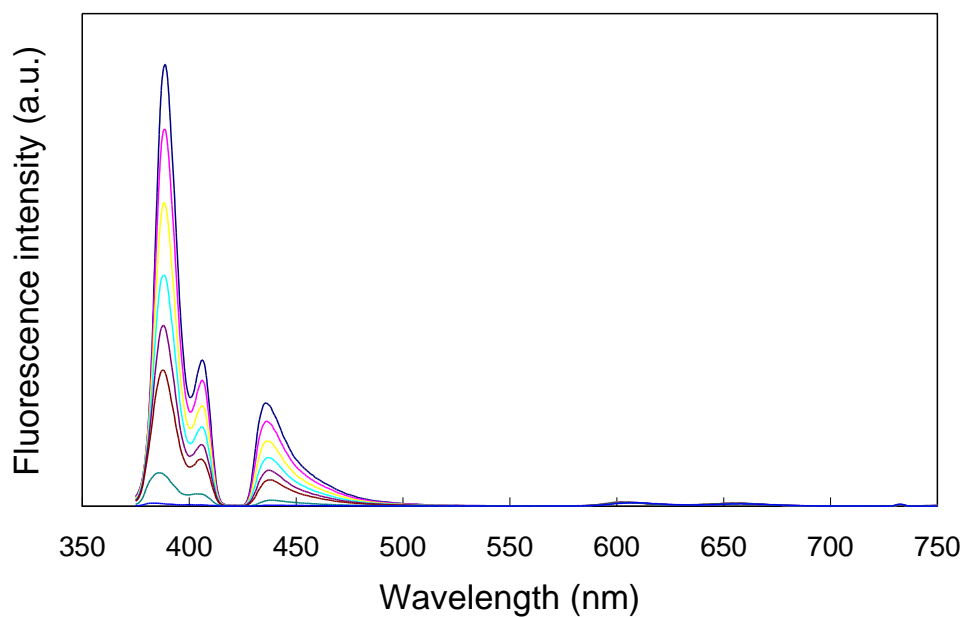


図 4-50. 化合物 **11** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$  による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$  と混合溶液/濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 365 nm.

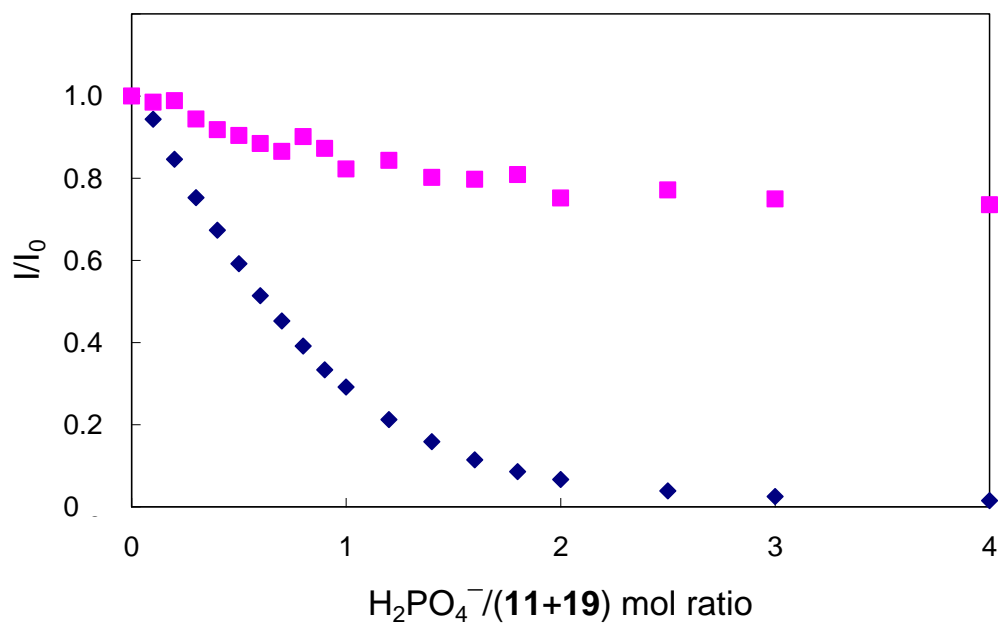


図 4-51. 390 nm (◆)および 603 nm (■)でモニターした化合物 **11** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$  による蛍光スペクトル滴定曲線. 励起波長: 365 nm.

#### 4-3-1-5 化合物 **11** と **19** の混合溶液の CF による UV-vis および蛍光スペクトル滴定

化合物 **11** と **19** の混合アセトニトリル溶液の CF による UV-vis および蛍光スペクトル滴定を行なった．化合物 **11** と **19** の混合溶液に CF を加えても吸光度および発光強度の変化はほとんどなかった (図 4-52～4-55)．

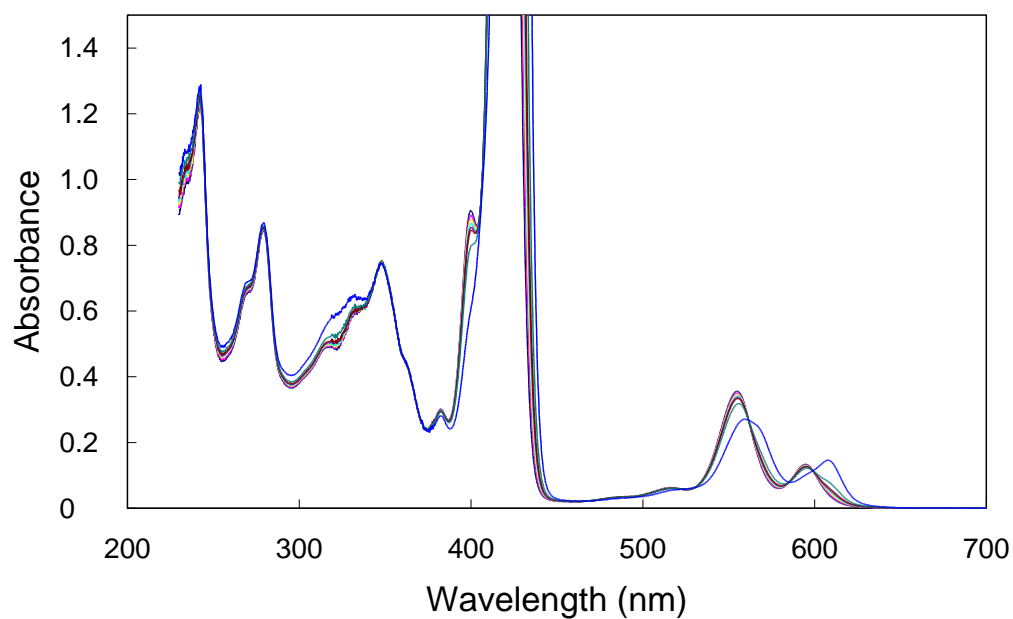


図 4-52. 化合物 **11** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の (TBA)Cl による UV-vis スペクトル滴定. (TBA)Cl/(**11**+**19**) の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

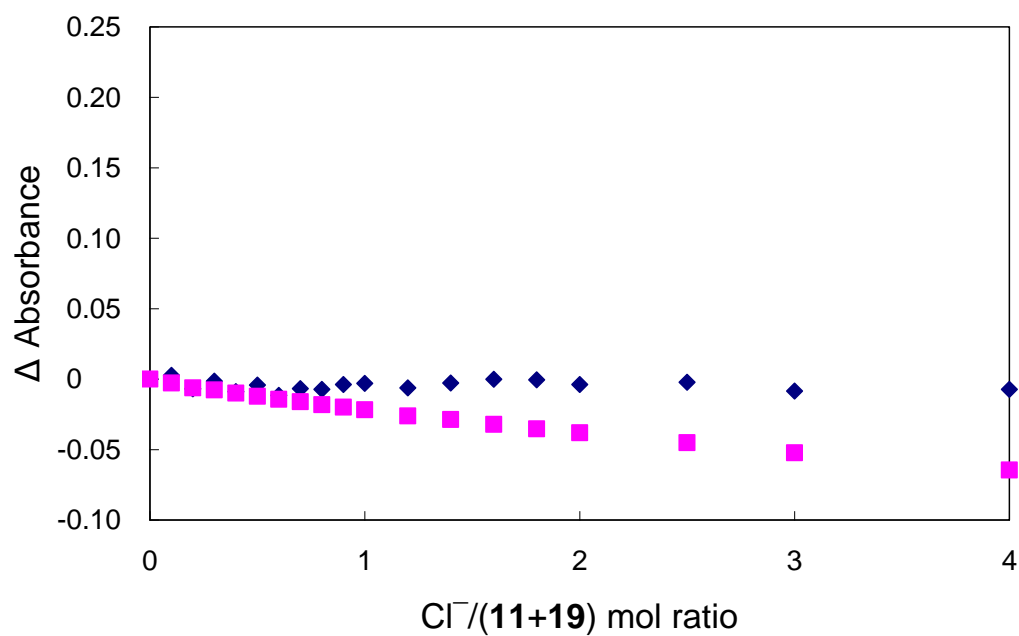


図 4-53. 348 nm (◆) および 555 nm (■) でモニターした化合物 **11** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の (TBA)Cl による UV-vis スペクトル滴定の滴定曲線.

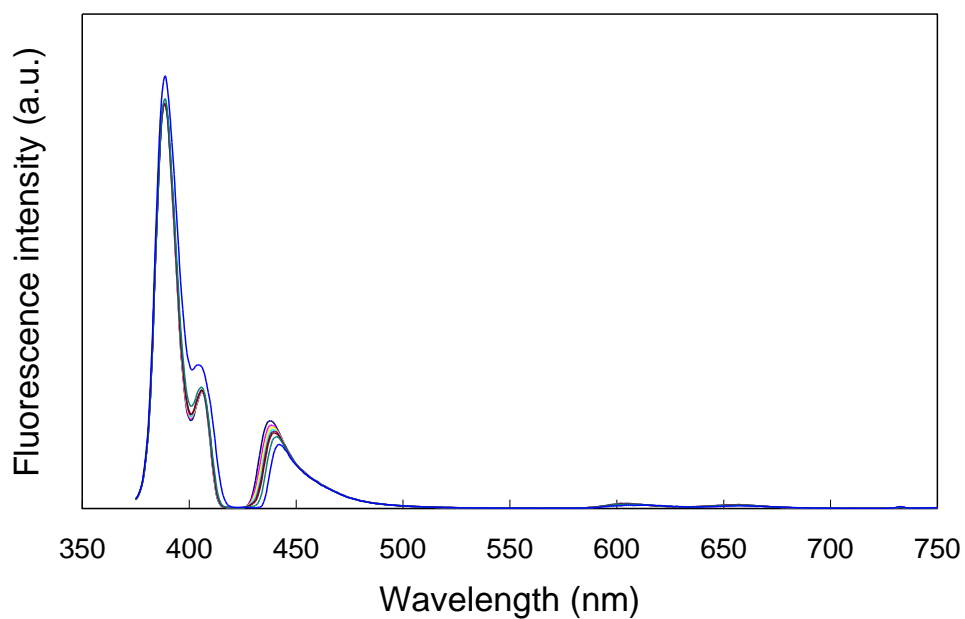


図 4-54. 化合物 **11** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の (TBA)Cl による蛍光スペクトル滴定. (TBA)Cl/(**11**+**19**) の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 365 nm.

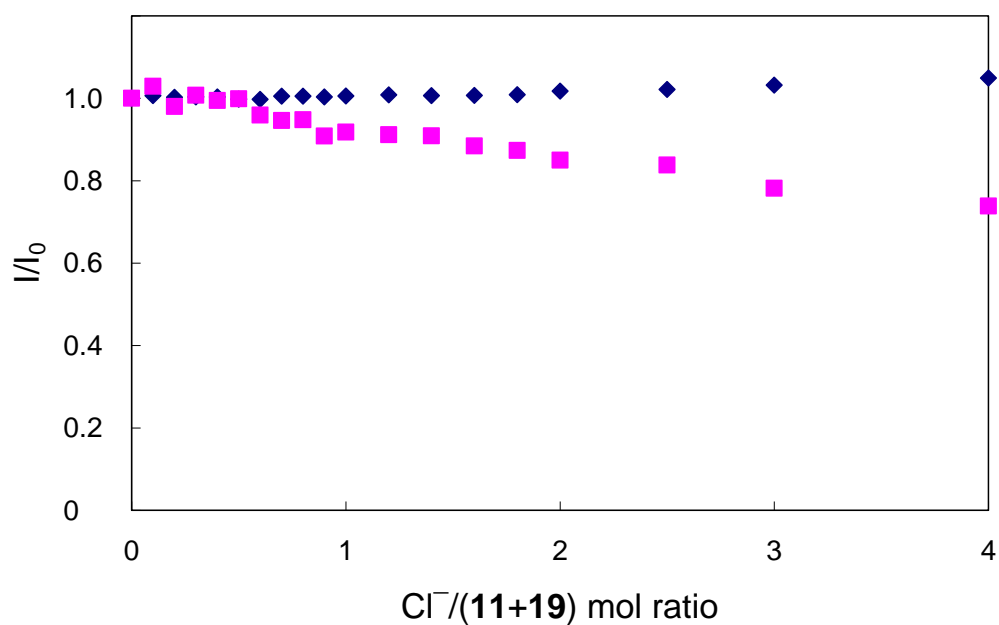


図 4-55. 390 nm (◆) および 306 nm (■) でモニターした化合物 **11** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の (TBA)Cl による蛍光スペクトル滴定の滴定曲線. 励起波長: 365 nm.

#### 4-3-2 化合物 11 と 19 の混合溶液の各種アニオンとの相互作用による UV-vis および蛍光スペクトル変化

カルボン酸 **11** とポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の混合アセトニトリル溶液の各種アニオンによる UV-vis および蛍光スペクトル滴定の結果をまとめると図 4-56～4-59 となる。図 4-56 にはカルボン酸 **11** 由来の吸収である 348 nm の吸光度変化を、図 4-57 にはポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** 由来の吸収である 555 nm の吸光度変化をプロットしたものである。また、図 4-58 にはカルボン酸 **11** 由来の発光である 390 nm の発光強度比を、図 4-59 にはポルフィリン **19** 由来の発光である 603 nm の発光強度比をプロットしたものである。カルボン酸 **11** 由来の吸光度変化はカルボン酸 **11** 単体でのアニオンによる吸光度変化 (図 3-34)と同様に 3 つのグループに分かれた。すなわち、 $\text{HPO}_4^{2-}$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  による滴定曲線は明確な屈曲点をもつ線形応答を示し、 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  および  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  に対しては緩やかな変化を示し、 $\text{Cl}^-$  では全く吸光度変化を示さなかった。3-2-2 で示したようにカルボン酸 **11** 単体の  $\text{HPO}_4^{2-}$  によるスペクトル滴定ではアニオン/カルボン酸 **11** の濃度比 0.5 で、 $\text{SO}_4^{2-}$  によるスペクトル滴定では濃度比 1 で明確な屈曲点を示している。一方、混合溶液の 348 nm の吸光度変化は  $\text{HPO}_4^{2-}$  では濃度比 0.3 で、 $\text{SO}_4^{2-}$  は濃度比 0.5 で明確な屈曲点を示した。つまり、混合溶液中のカルボン酸 **11** の濃度に対し  $\text{HPO}_4^{2-}$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  がアニオン/カルボン酸 **11** の濃度比 0.5 および 1 で屈曲点を示している。このことから、混合溶液のカルボン酸 **11** 由来の変化はカルボン酸 **11** 単体と同様の変化を示している事がわかる。また、ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** 由来の吸収極大である 555 nm の吸光度変化は緩やかに変化している。3-4-3 で示したように、ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の各種アニオンによるスペクトル滴定ではスペクトルの大きな変化はなかった。しかし、混合溶液のカルボン酸 **11** 由来の 348 nm の吸光度変化と、ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** 由来の 555 nm の吸光度変化が同様の変化を示した。このことから、カルボン酸がアニオンと相互作用するとき、ポルフィリン亜鉛(II)錯体と何らかの相互作用が考えられる。

一方、カルボン酸 **11** 由来の 390 nm の発光強度、ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** 由来の 603 nm の発光強度は UV-vis スペクトル滴定と同様の変化を示した。また、その変化量は 390 nm の発光は完全に消光するのに対し、603 nm の蛍光スペクトルは 2 割の消光にとどまった。このようにアニオン種によりそれぞれ応答曲線の形が異なった。そのため、化合物 **11** と **19** の混合溶液とアニオンの相互作用の違いを青→マゼンダ→赤の範囲にわたる領域の蛍光色の変化として肉眼で観察できると考えた。



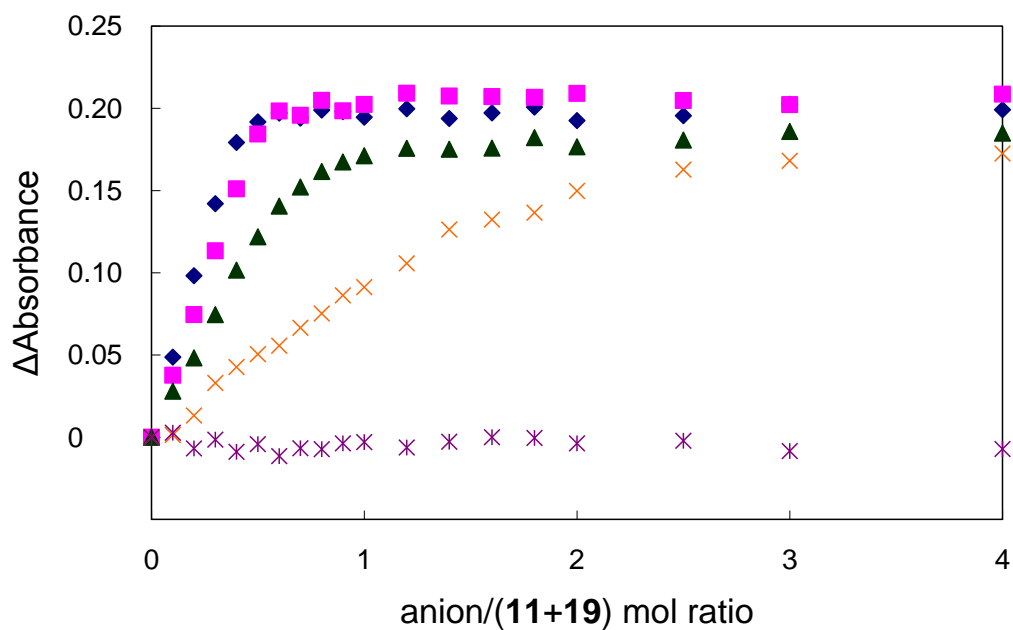


図 4-56. 348 nm でモニターした化合物 **11** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L, CH<sub>3</sub>CN) の各種アニオンによる UV-vis スペクトル滴定曲線. HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (◆), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (■), H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> (▲), H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> (×), Cl<sup>-</sup> (✱).

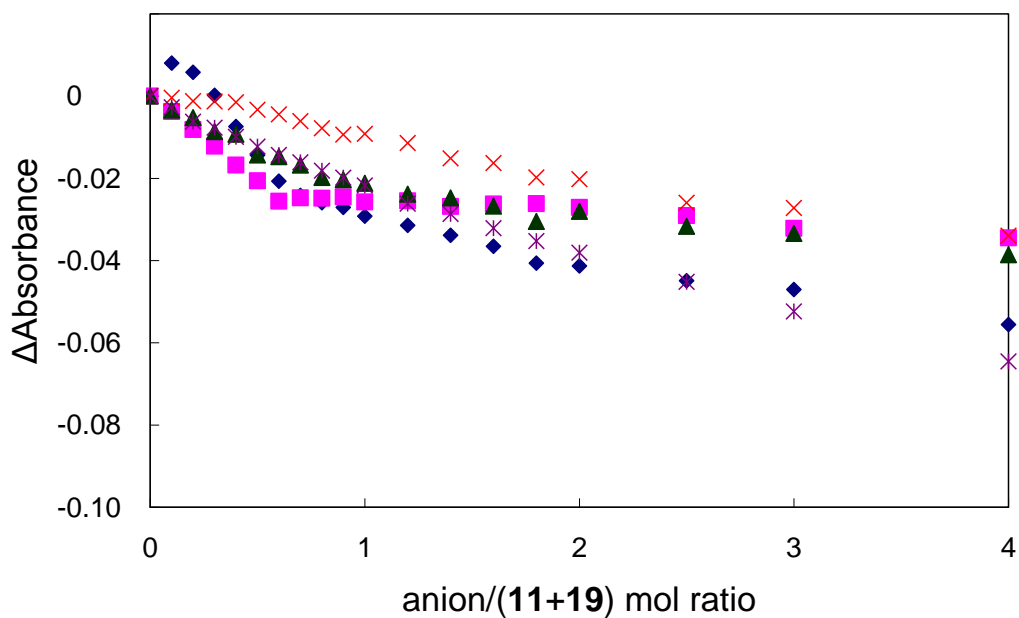


図 4-57. 555 nm でモニターした化合物 **11** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L, CH<sub>3</sub>CN) の各種アニオンによる UV-vis スペクトル滴定曲線. HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (◆), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (■), H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> (▲), H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> (×), Cl<sup>-</sup> (✱).

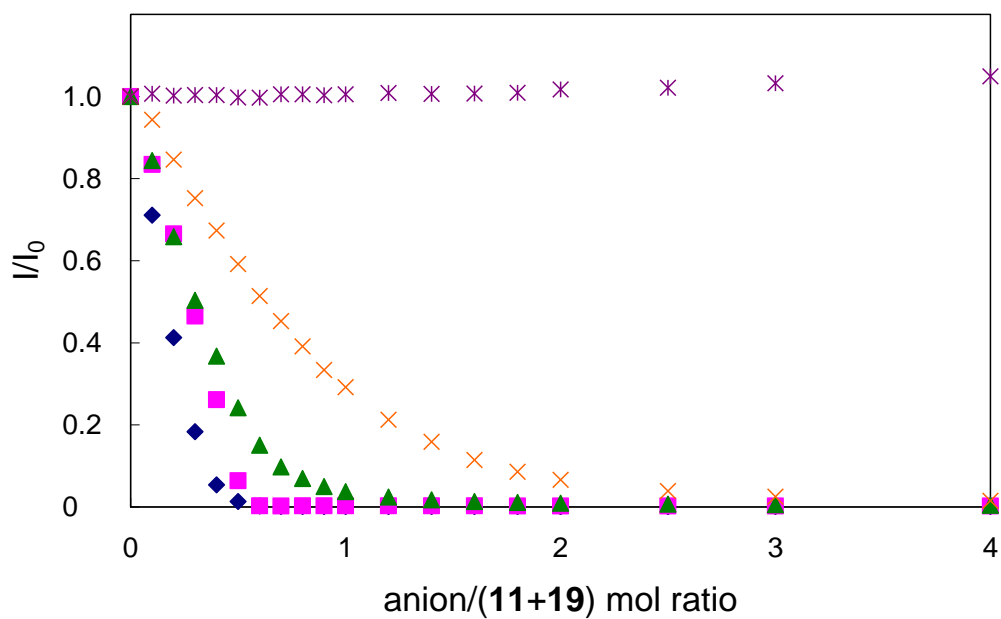


図 4-58. 390 nm でモニターした化合物 **11** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の各種アニオンによる蛍光スペクトル滴定曲線.  $\text{HPO}_4^{2-}$  (◆),  $\text{SO}_4^{2-}$  (■),  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  (▲),  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (×),  $\text{Cl}^-$  (\*). 励起波長: 365 nm.

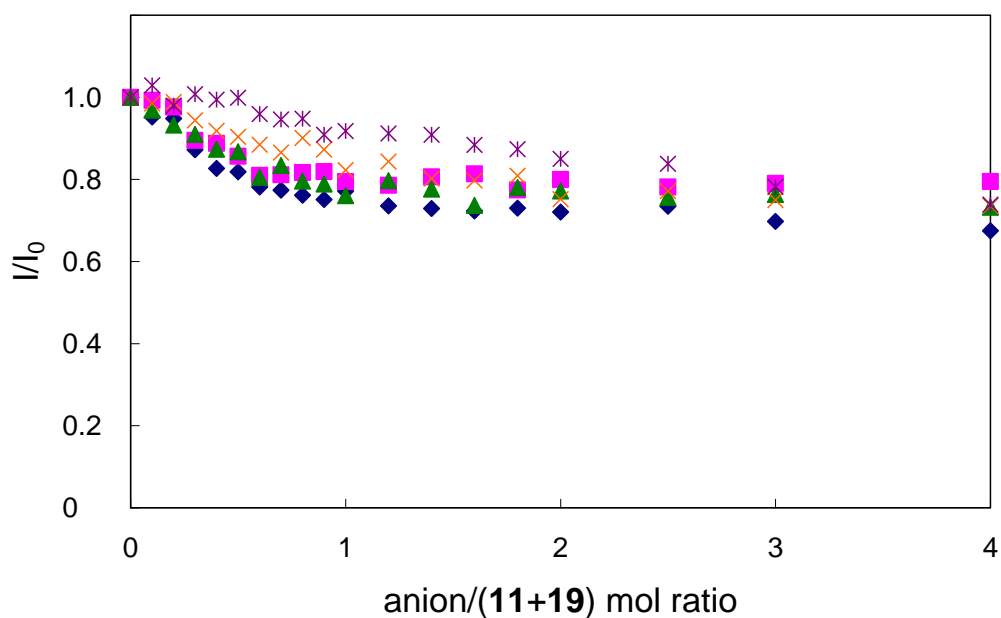


図 4-59. 603 nm でモニターした化合物 **11** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の各種アニオンによる蛍光スペクトル滴定曲線.  $\text{HPO}_4^{2-}$  (◆),  $\text{SO}_4^{2-}$  (■),  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  (▲),  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (×),  $\text{Cl}^-$  (\*). 励起波長: 365 nm.

#### 4-3-3 化合物 11 と 19 混合溶液を用いた蛍光色変化によるアニオン識別

スペクトル滴定の結果、アニオン種によって 390 nm および 603 nm の発光度合いが異なり、この違いを色の変化としてみる事が可能であると考えた。そこで、化合物 11 と 19 の混合アセトニトリル溶液にアニオン/(11+19)の濃度比で 0.5 および 1 になるようアニオンを加え 365 nm の紫外光で励起し蛍光色を観察した。化合物 11 および 19 混合溶液自体の蛍光色は青紫色をしている。これに濃度比 0.5 になるよう各アニオンを加えたところ、スペクトル変化のなかった  $\text{Cl}^-$ を加えたものの発光は混合溶液自体の蛍光とほとんど同じであった。また、緩やかな変化を示した  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ および  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ を加えたものは少し赤みかかった蛍光色を呈した。一方、明確な屈曲点を伴う線形応答を示した  $\text{SO}_4^{2-}$ および  $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ では赤色になった (図 4-60)。さらにアニオンを増やし、アニオン/(11+19)の濃度比を 1 にした場合  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ではよりさらに赤みがかかり、 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ を加えたものでは赤紫色になった (図 4-61)。このように青色発光を示すカルボン酸 11 と赤色発光を示すポルフィリン亜鉛(II)錯体 19 の 2 種類の蛍光化合物を混合することにより、アニオン種の違いを蛍光色変化として見分けることに成功した。

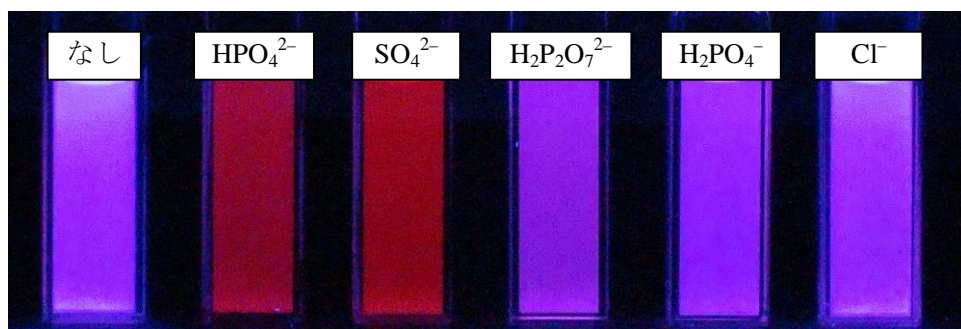
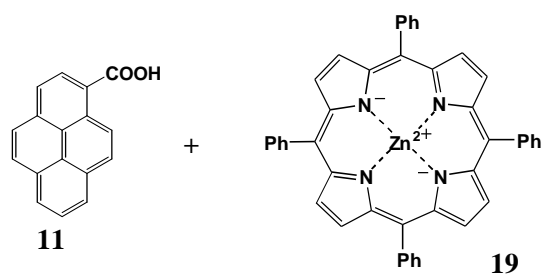


図 4-60. 化合物 **11** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) に 0.5 倍モル量の各種 TBA 塩を加えたときの蛍光消光. 励起波長: 365 nm.

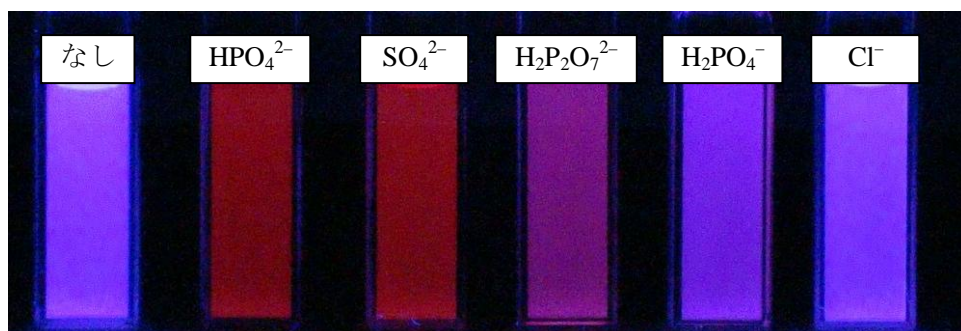
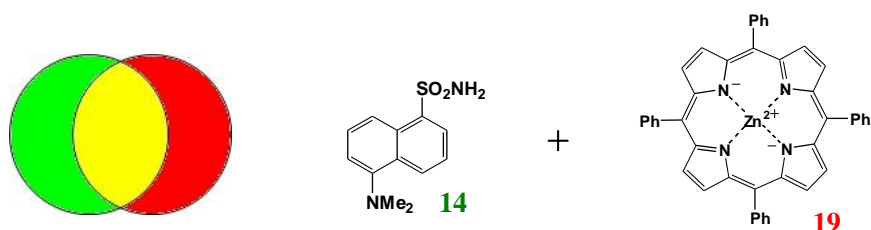


図 4-61. 化合物 **11** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) に等モル量の各種 TBA 塩を加えたときの蛍光消光. 励起波長: 365 nm.

#### 4-4 5-(ジメチルアミノ)-1-ナフタレンスルホンアミド (**14**)とテトラフェニルポルフィリン亜鉛(II)錯体 (**19**)の混合アセトニトリル溶液によるアニオン種の識別

3-3 や 3-4 で示したようにスルホンアミド **14** は緑色発光を, ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** は赤色発光を示した. さらに, それぞれアニオンとの相互作用も異なる. つまり, ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** はアニオンによる消光はほとんどなかった (図 3-152). それに対し, スルホンアミド **14** は  $\text{HPO}_4^{2-}$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  を加えると消光し, その発光度合いの差により各種アニオンの中から  $\text{HPO}_4^{2-}$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  を肉眼で識別することに成功した. しかし, スルホンアミド **14** の  $\text{HPO}_4^{2-}$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  の蛍光スペクトル滴定では発光強度に差があったものの (図 3-93),  $\text{HPO}_4^{2-}$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  の違いを肉眼で見分けることはできなかった (図 3-95). そこで, スルホンアミド **14** とポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** を混合することによりスルホンアミド **14** と蛍光発光の消光を伴う相互作用がない  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  三種のアニオンと, それぞれ消光度合いの違う  $\text{SO}_4^{2-}$  と  $\text{HPO}_4^{2-}$  を緑→黄色→赤の範囲の発光色違いによって識別できると考えた.



まず, スルホンアミド **14** とポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の混合溶液を UV-vis および蛍光スペクトルで測定した. さらに, 化合物 **14** と **19** の混合溶液の各種アニオンとの相互作用を調べるため UV-vis および蛍光スペクトル滴定を行なった.

#### 4-4-1 化合物 **14** と **19** の混合溶液の各種アニオンによる UV-vis および蛍光スペクトル滴定

化合物 **14** と **19** の混合溶液は化合物を等モル混合し、化合物 **14** および **19** の合計濃度を  $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L に調整した。混合後の化合物 **14** および化合物 **19** の各濃度は  $[14] = [19] = 2.0 \times 10^{-5}$  mol/L である。これ以降、混合溶液の濃度はプローブ化合物の合計濃度を示す。

化合物 **14** と **19** の混合溶液を UV-vis スペクトルで測定したところ、その吸収スペクトルは 317 nm, 555 nm, 596 nm に吸収極大を示した。さらに 420 nm 付近にポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** 由来の大きな吸収を示した。また、スルホンアミド **14** 単体とポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** 単体のスペクトルを足し合わせたものと同様の吸収スペクトルとなった。このことから化合物同士の大きな相互作用はないといえる (図 4-62)。

一方、化合物 **14** と **19** の混合アセトニトリル溶液を 365 nm の紫外光で励起すると、511 nm, 603 nm, 657 nm に発光極大をもつ蛍光スペクトルを示した。また、UV-vis と同様に混合溶液の蛍光スペクトルはスルホンアミド **14** とポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** 単体の蛍光スペクトルを足し合わせたようなスペクトルをしており、蛍光スペクトルでも化合物同士の大きな相互作用がないことが示された (図 4-63)。

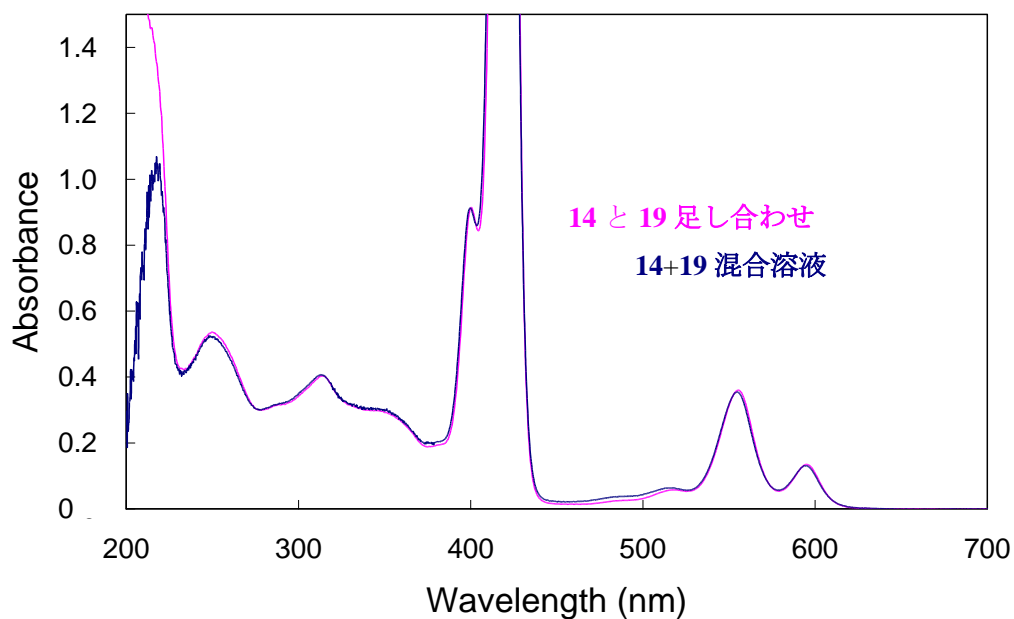


図 4-62. 化合物 **14** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の UV-vis スペクトル (—) および化合物 **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 化合物 **19** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) 単体の UV-vis スペクトルを足し合わせたもの (—).

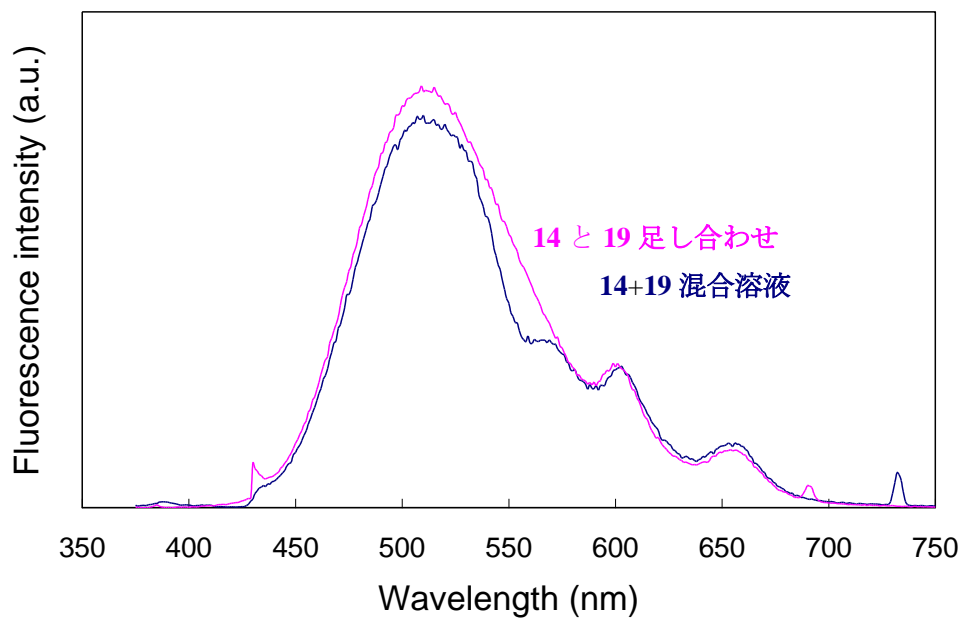


図 4-63. 化合物 **14** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の蛍光スペクトル (—) および化合物 **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 化合物 **19** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) 単体の蛍光スペクトルを足し合わせたもの (—). 励起波長: 化合物 **14**: 345 nm, 化合物 **19**: 420 nm, 混合溶液: 365 nm.

#### 4-4-1-1 化合物 14 と 19 の混合溶液の $\text{HPO}_4^{2-}$ による UV-vis および蛍光スペクトル滴定

化合物 14 と 19 の混合アセトニトリル溶液の  $\text{HPO}_4^{2-}$  による UV, 蛍光スペクトル滴定を行った. 3-7-1 に示すように, 化合物 14 と 19 の混合溶液の吸収スペクトルは 317 nm, 555 nm, 596 nm に極大吸収を示す. これに  $\text{HPO}_4^{2-}$  を加えると吸収スペクトルは大きく変化し 320 nm の吸光度が増加した. また, この 320 nm の変化と共に 555 nm も吸収スペクトルが赤方移動しつつ, 大きく吸光度が減少した (図 4-64). このときの 320 nm および 555 nm の吸光度変化を  $\text{HPO}_4^{2-}/(14+19)$  の濃度比に対しプロットしたところ, 320 nm の吸光度はアニオンを加えた直後から増加し, 屈曲点がない緩やかな線形応答となった. また, 555 nm の吸光度は 320 nm の変化と同様に変化し, アニオンを入れた直後から吸光度は減少し屈曲点を示さず緩やかな線形応答となった (図 4-65).

一方, 4-3-1 で示したように化合物 14 と 19 の混合アセトニトリル溶液を 365 nm の紫外光で励起すると, 511 nm, 603 nm, 657 nm に発光極大を示す蛍光スペクトルを示す. これに  $\text{HPO}_4^{2-}$  を加えると蛍光スペクトルは大きく変化し, 511 nm および 603 nm の発光光度は減少した (図 4-66). このときの 511 nm, 603 nm の発光強度を基準に発光強度比 ( $I/I_0$ ) を  $\text{HPO}_4^{2-}/(14+19)$  の濃度比に対しプロットしたところ, 511 nm, 603 nm 共にアニオンを加えた直後から発光強度は変化し, 屈曲点を示さず緩やかな線形応答を示した (図 4-67).



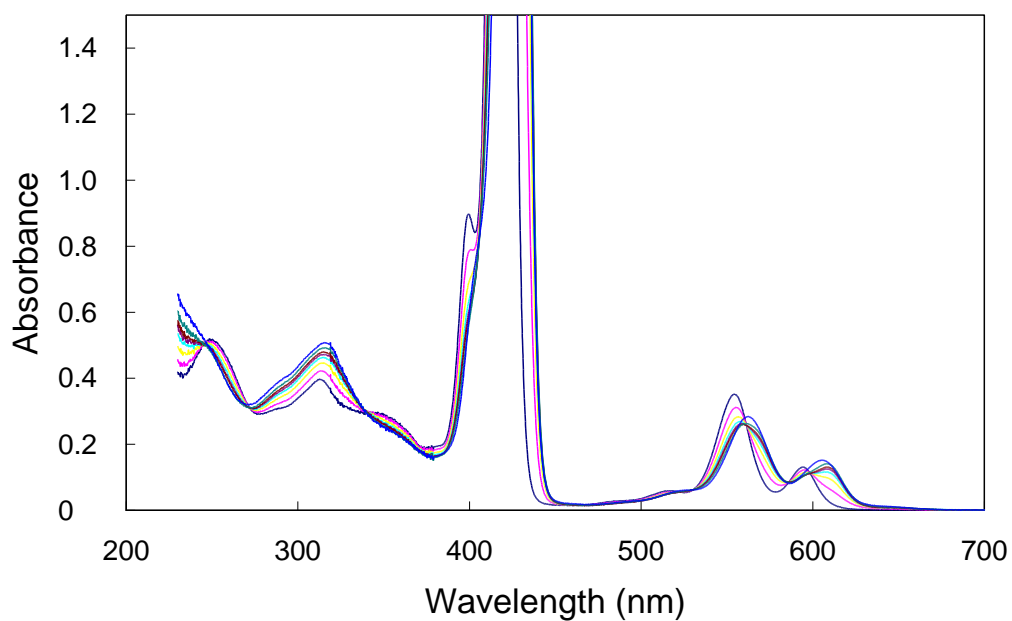


図 4-64. 化合物 **14** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$  による UV-vis スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4/(\mathbf{14}+\mathbf{19})$  の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

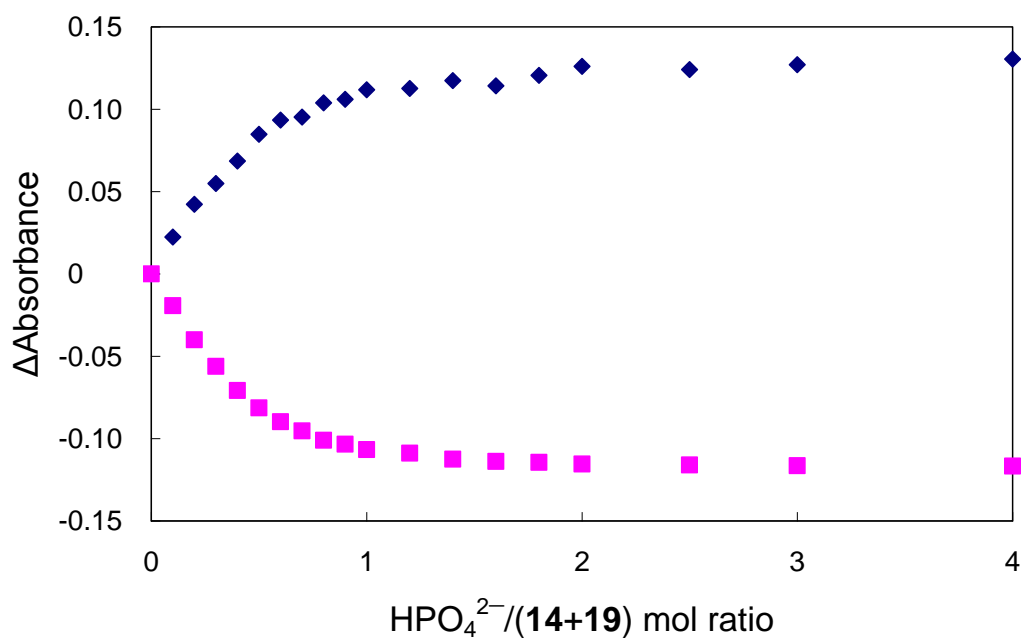


図 4-65. 320 nm (◆) および 555 nm (■) でモニターした化合物 **14** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$  による UV-vis スペクトル滴定曲線.

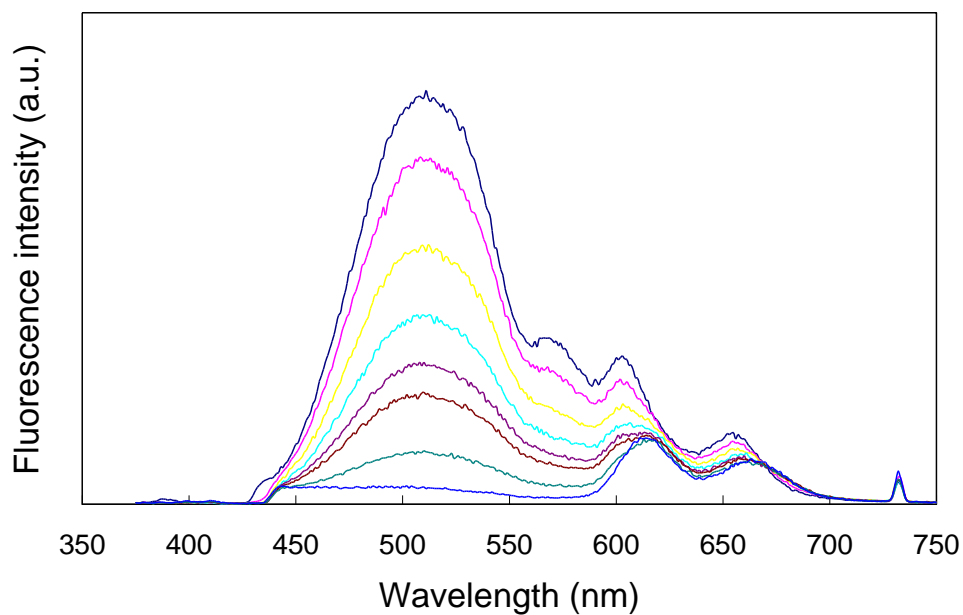


図 4-66. 化合物 **14** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$  による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4/(\mathbf{14}+\mathbf{19})$  の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 365 nm.

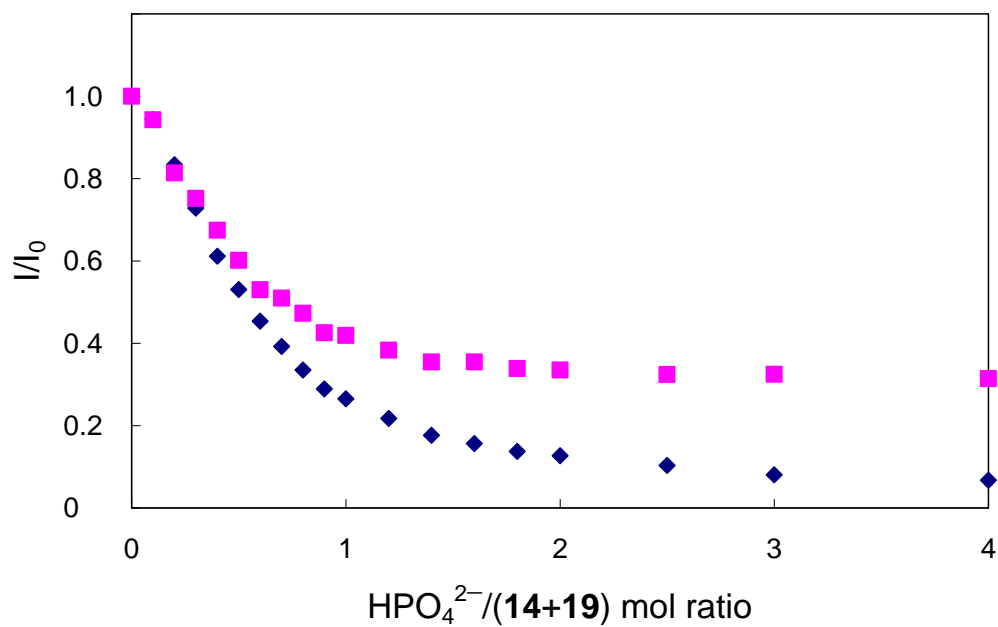


図 4-67. 511 nm (◆) および 603 nm (■) でモニターした化合物 **14** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$  による蛍光スペクトル滴定曲線. 励起波長: 365 nm.

#### 4-4-1-2 化合物 14 と 19 の混合溶液の $\text{SO}_4^{2-}$ による UV-vis および蛍光スペクトル滴定

化合物 14 と 19 の混合アセトニトリル溶液の  $\text{SO}_4^{2-}$  による UV-vis および蛍光スペクトル滴定を行なった．化合物 14 と 19 の混合溶液に  $\text{SO}_4^{2-}$  を加えると吸収スペクトルは大きく変化し 320 nm の吸光度が増加した．この 320 nm の変化と共に，555 nm の吸光度は赤方移動しつつ減少した (図 4-68)．このときの 320 nm および 555 nm の吸光度を  $\text{SO}_4^{2-}/(14+19)$  の濃度比に対しプロットしたところ，320 nm の吸光度ではアニオンを加えた直後から増加し，屈曲点を示さず緩やかな線形応答となった．また，555 nm での変化では 320 nm の吸光度変化と同様にアニオンを加えた直後から減少し，屈曲点を示さず緩やかな線形応答となった (図 4-69)．

一方，化合物 14 と 19 の混合溶液に  $\text{SO}_4^{2-}$  を加えると蛍光スペクトルは大きく変化し，511 nm および 603 nm の発光強度が減少した (図 4-70)．このときの 511 nm と 603 nm の発光強度を基準に強度変化比 ( $I/I_0$ ) を  $\text{SO}_4^{2-}/(14+19)$  の濃度比に対しプロットしたところ，511 nm および 603 nm の両波長共にアニオンを加えた直後から発光強度比が減少し，屈曲点を示さず緩やかな線形応答を示した (図 4-71)．

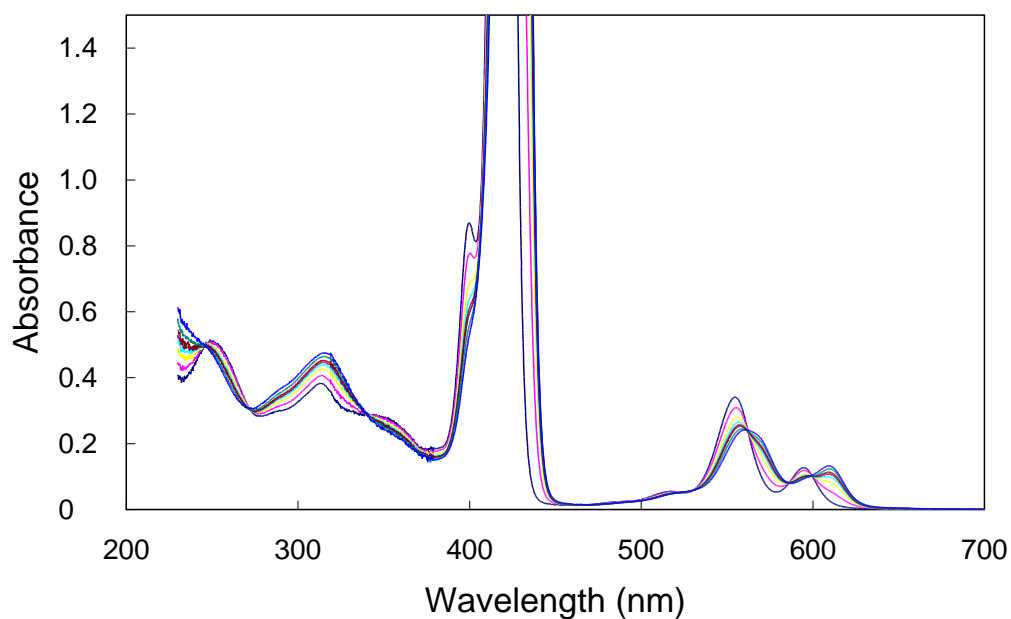


図 4-68. 化合物 **14** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による UV-vis スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  と混合溶液/濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

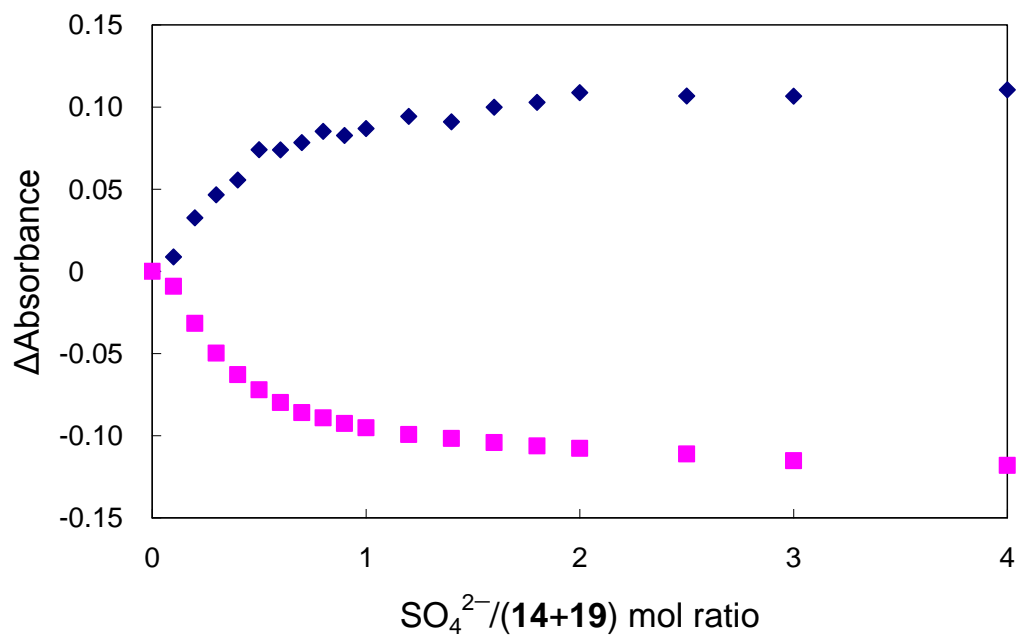


図 4-69. 320 nm (◆)および 555 nm (■)でモニターした化合物 **14** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による UV-vis スペクトル滴定曲線.

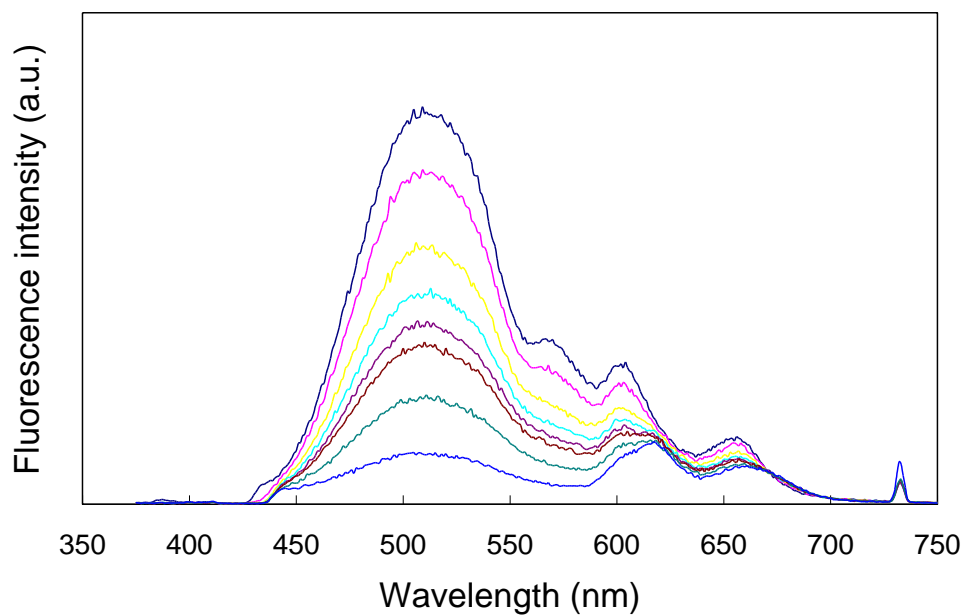


図 4-70. 化合物 **14** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  と混合溶液/濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 365 nm.

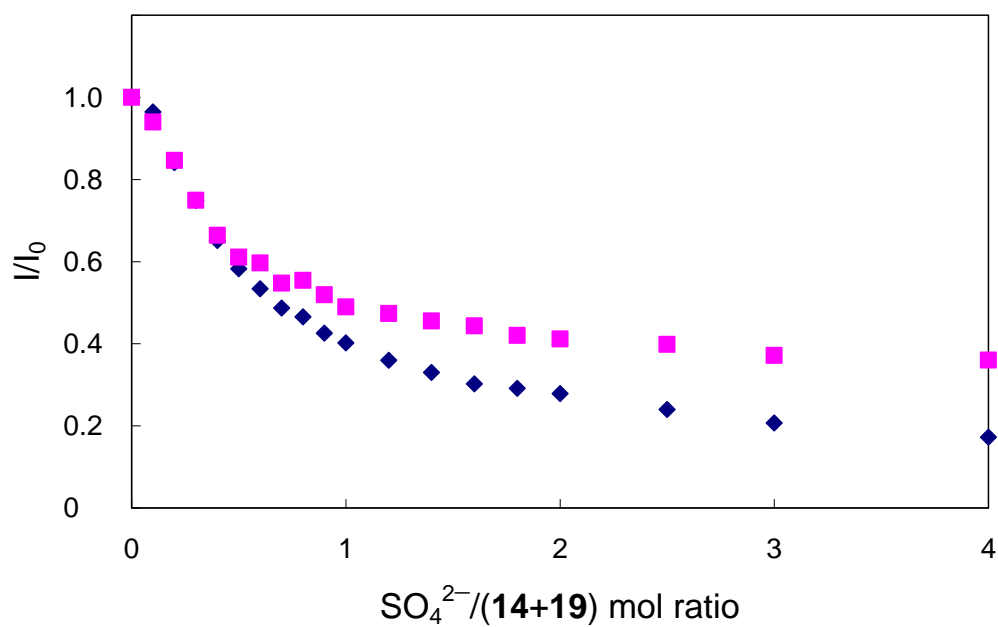


図 4-71. 511 nm (◆)および 603 nm (■)でモニターした化合物 **14** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による蛍光スペクトル滴定の滴定曲線. 励起波長: 365 nm.

#### 4-4-1-3 化合物 14 と 19 の混合溶液の $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ , $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , $\text{Cl}^-$ による UV-vis および蛍光スペクトル滴定

化合物 14, 19 混合溶液の  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$  による UV-vis および蛍光スペクトル滴定を行なったが, UV-vis および蛍光スペクトルの変化はなかった (図 4-72~4-83).

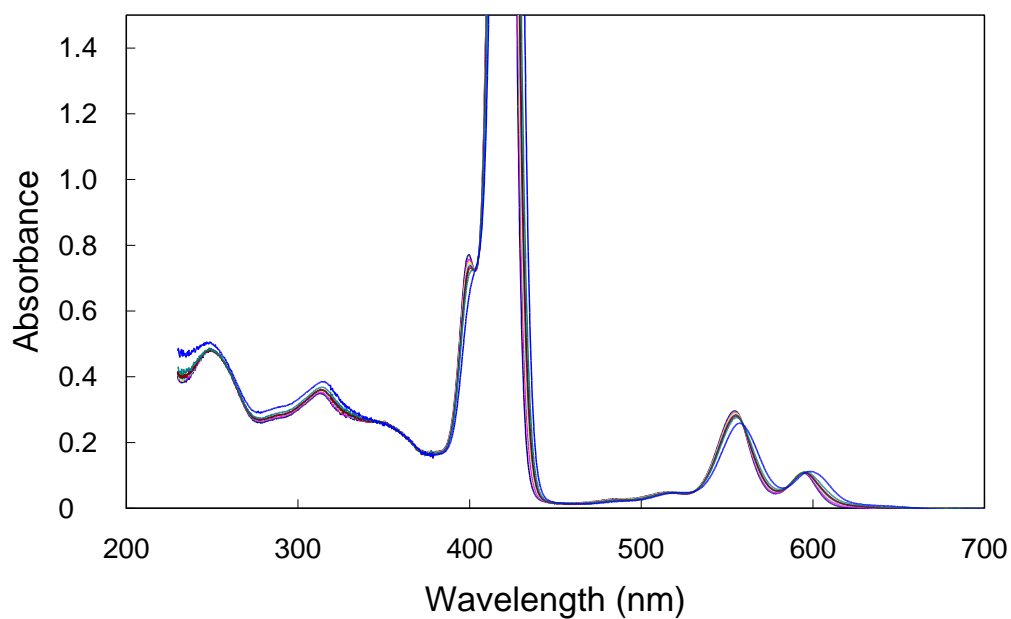


図 4-72. 化合物 **14** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  による UV-vis スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7/(\mathbf{14}+\mathbf{19})$  の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

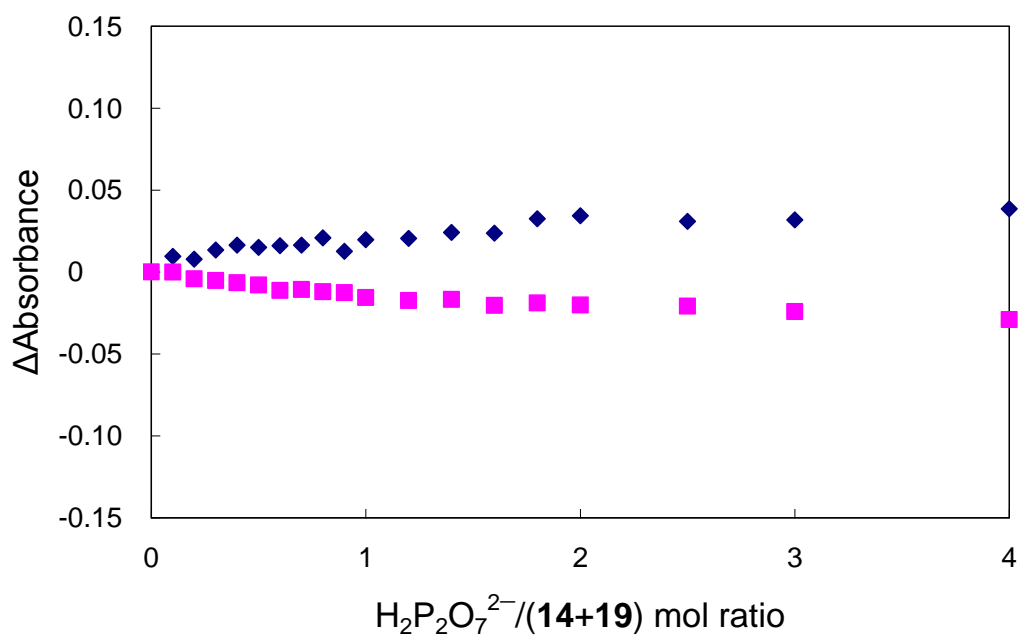


図 4-73. 511 nm (◆) および 603 nm (■) でモニターした化合物 **14** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  による UV-vis スペクトル滴定の滴定曲線.

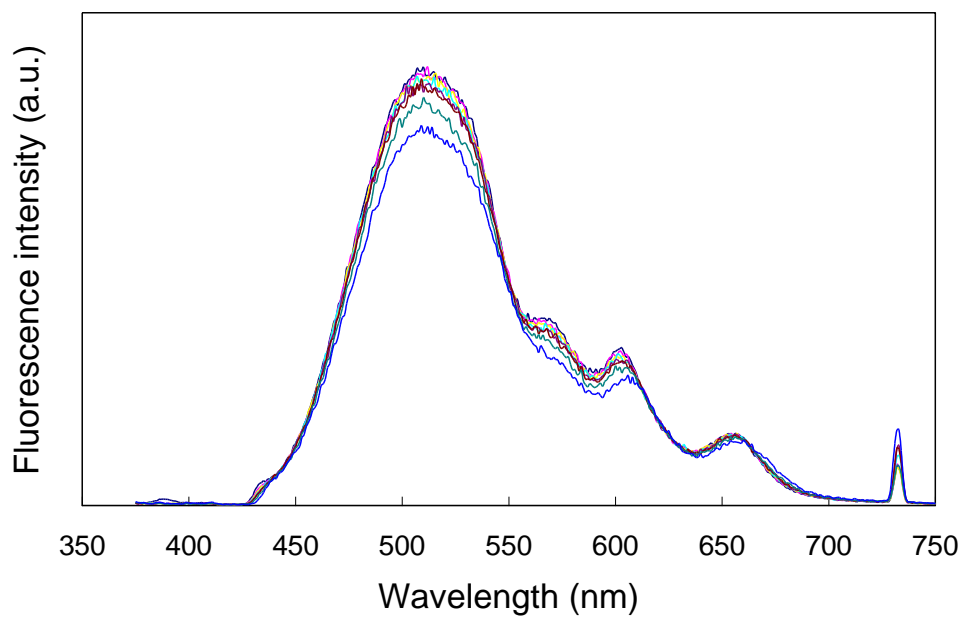


図 4-74. 化合物 **14** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7/(\mathbf{14}+\mathbf{19})$  の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 365 nm.

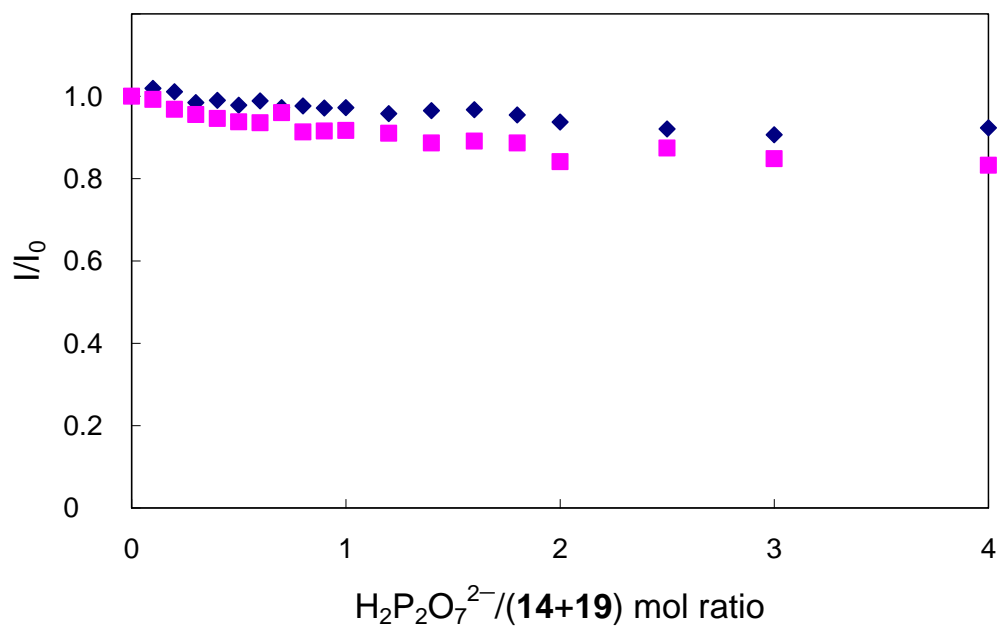


図 4-75. 511 nm (◆) および 603 nm (■) でモニターした化合物 **14** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  による蛍光スペクトル滴定の滴定曲線. 励起波長: 365 nm.



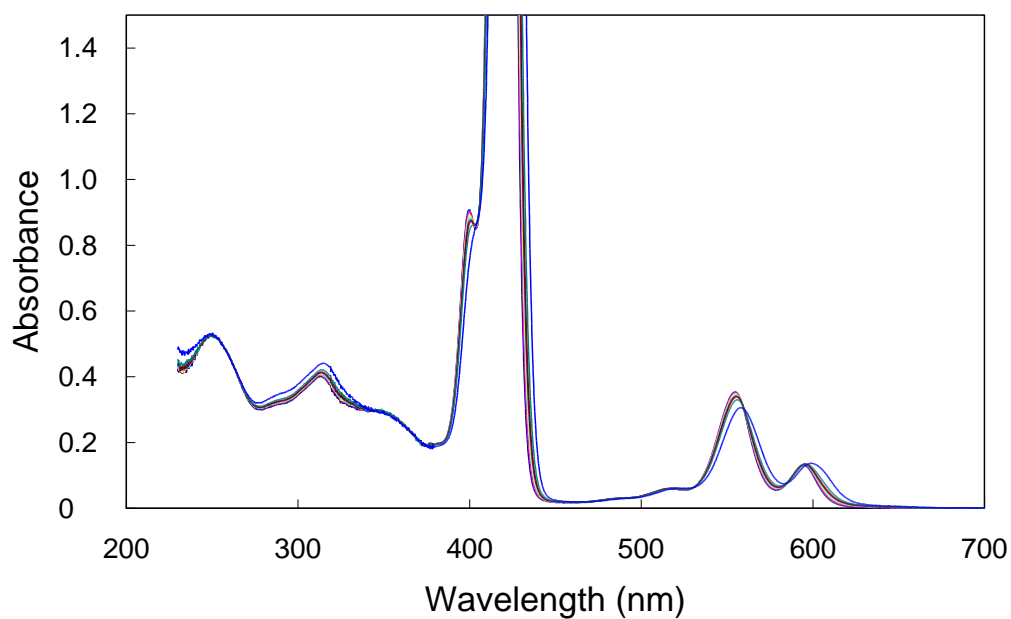


図 4-76. 化合物 **14** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$  による UV-vis スペクトル滴定.  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4/(\mathbf{14}+\mathbf{19})$  の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

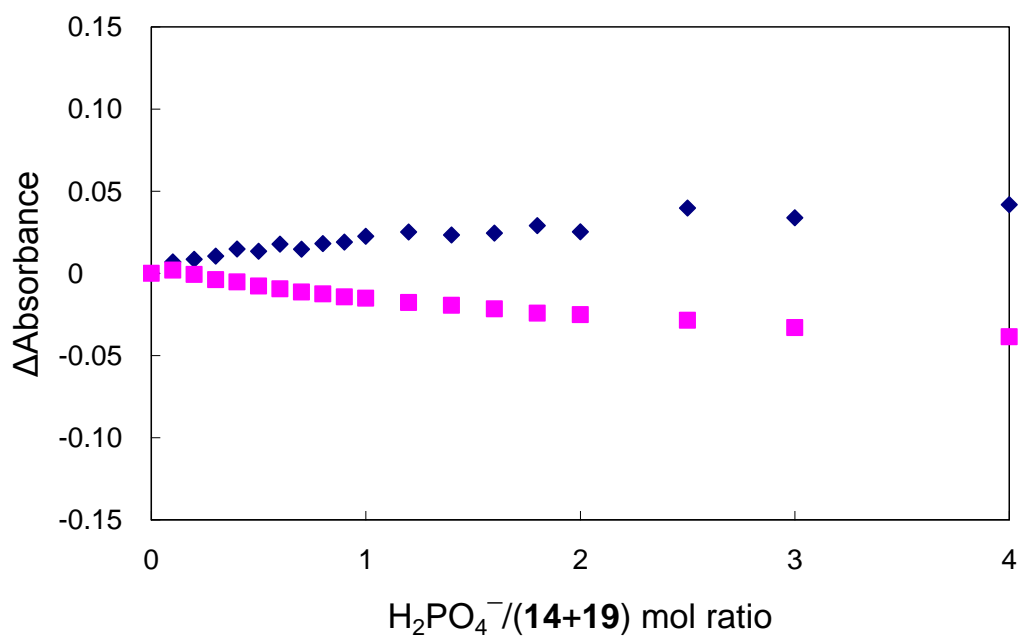


図 4-77. 320 nm (◆)および 555 nm (■)でモニターした化合物 **14** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$  による UV-vis スペクトル滴定曲線.

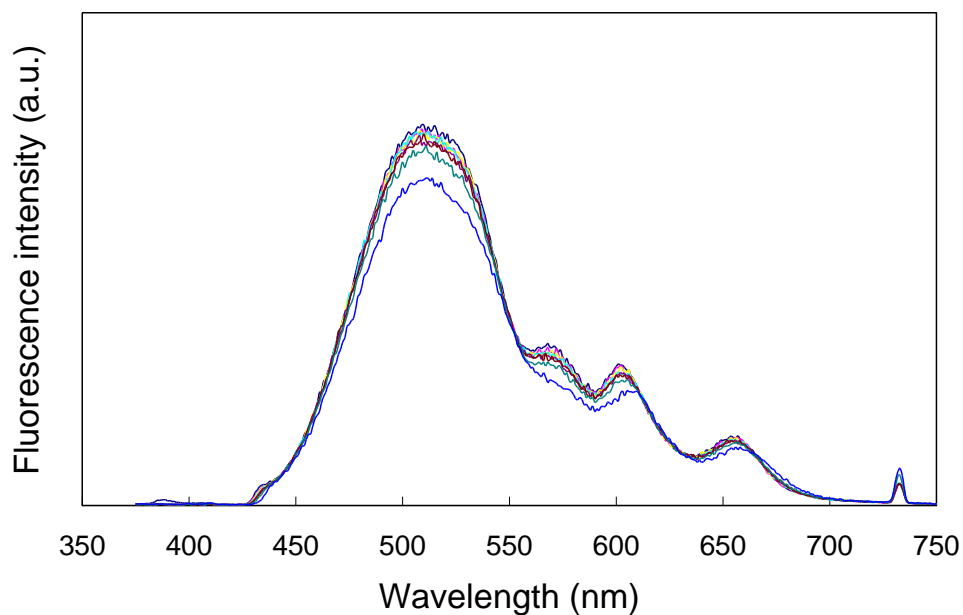


図 4-78. 化合物 **14** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$  による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4/(\mathbf{14}+\mathbf{19})$  の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 365 nm.

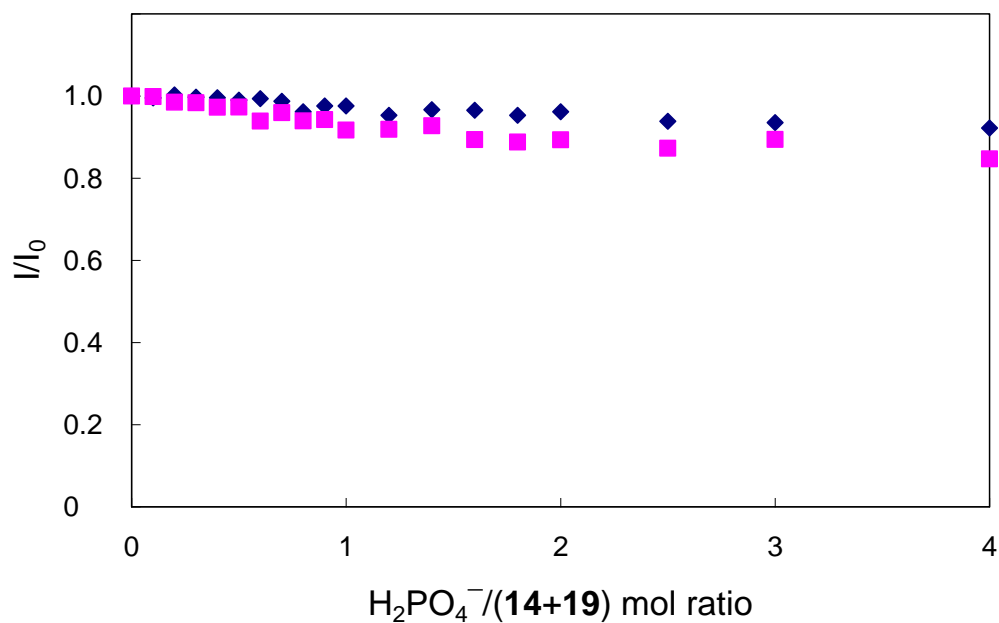


図 4-79. 511 nm (◆)および 603 nm (■)でモニターした化合物 **14** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$  による蛍光スペクトル滴定曲線. 励起波長: 365 nm.

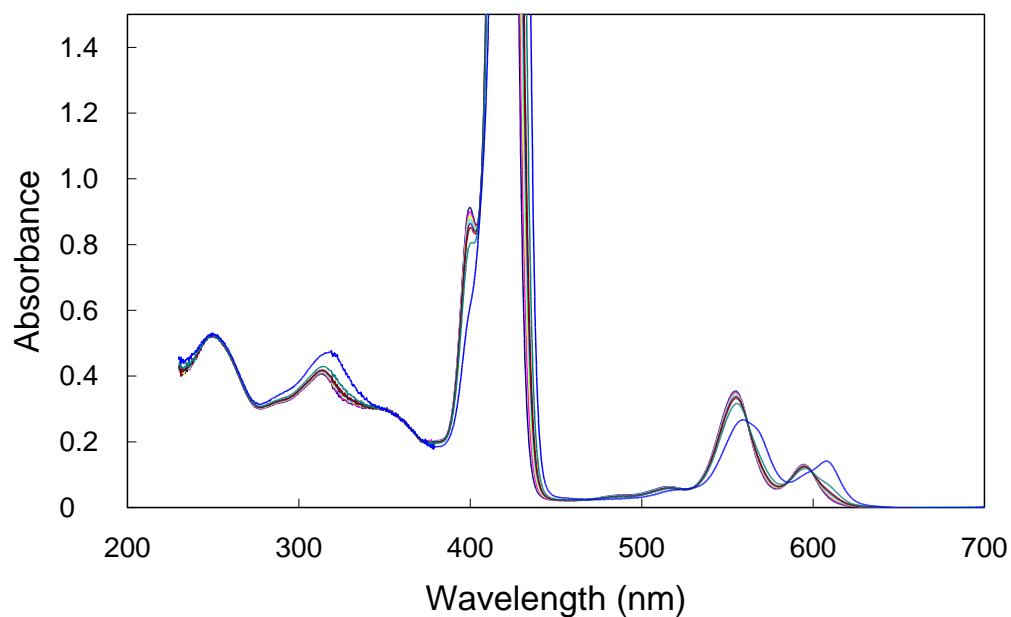


図 4-80. 化合物 **14** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の (TBA)Cl による UV-vis スペクトル滴定. (TBA)Cl/(**14**+**19**) の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

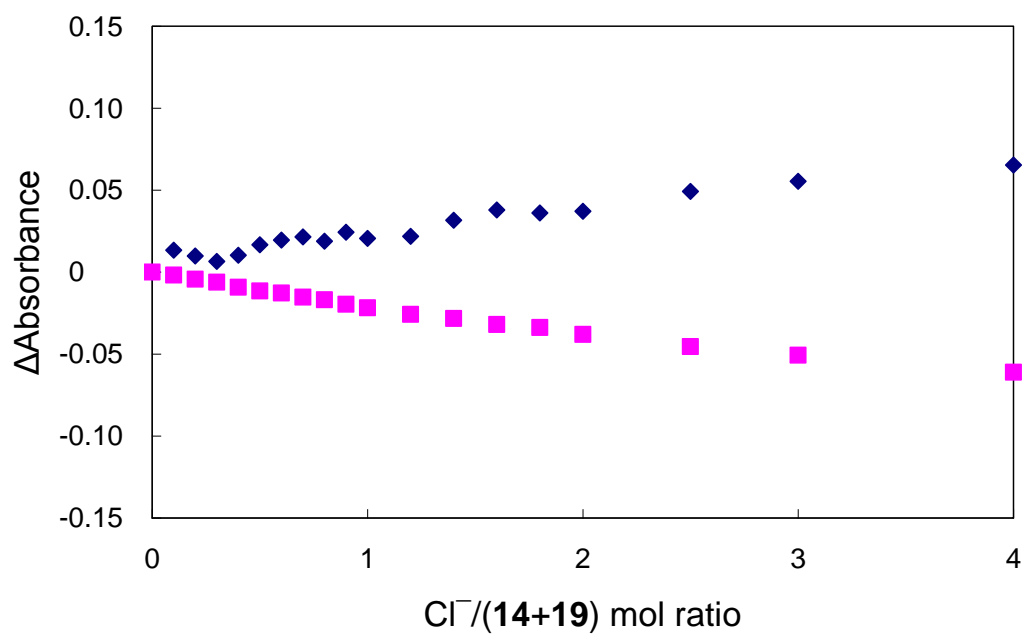


図 4-81. 320 nm (◆) および 555 nm (■) でモニターした化合物 **14** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の (TBA)Cl による UV-vis スペクトル滴定の滴定曲線.

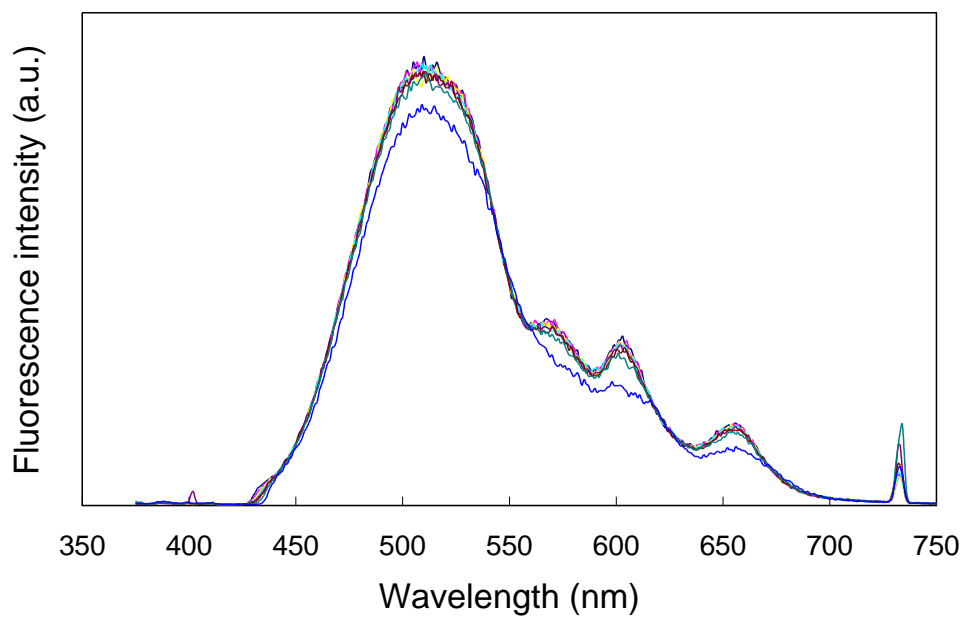


図 4-82. 化合物 **14** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の (TBA)Cl による蛍光スペクトル滴定. (TBA)Cl/(**14**+**19**) の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 365 nm.

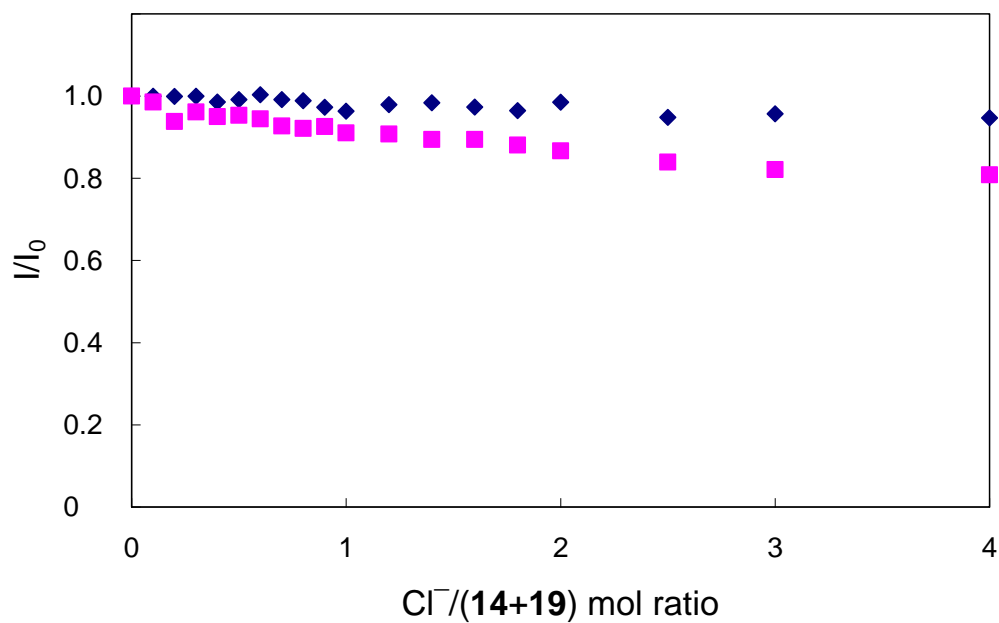


図 4-83. 511 nm (◆) および 306 nm (■) でモニターした化合物 **14** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の (TBA)Cl による蛍光スペクトル滴定の滴定曲線. 励起波長: 365 nm.

#### 4-4-2 化合物 **14** と **19** の混合溶液の各種アニオンとの相互作用による UV-vis および蛍光スペクトル変化

スルホンアミド **14** とポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の混合アセトニトリル溶液の各種アニオンによる UV-vis および蛍光スペクトル滴定の結果をまとめると図 4-84~4-87 となる。スルホンアミド **14** 由来の吸収である 320 nm の吸光度変化を図 4-84 に、ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** 由来の吸収である 555 nm の吸光度変化を図 4-85 にまとめた。また、スルホンアミド **14** 由来の発光である 511 nm の発光強度比の変化を図 4-86 に、ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** 由来の発光強度比の変化を図 4-87 にまとめた。スルホンアミド **14** 由来の 320 nm でのスペクトル変化は、3-3-2 で示したスルホンアミド **14** のみでスペクトル滴定の結果と同じく、 $\text{HPO}_4^{2-}$  や  $\text{SO}_4^{2-}$  では大きく吸光度が変化し、 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{Cl}^-$  ではほとんど吸光度の変化がなかった (図 4-84)。これは、スルホンアミドの共役塩基の塩基性が  $\text{p}K_b = 4.1$  と高いため、高い塩基性で 2 価のアニオンである  $\text{HPO}_4^{2-}$ 、2 価で中程度の塩基性である  $\text{SO}_4^{2-}$  でのみスルホンアミド **14** を負電荷にすることができたと考えられる。また、ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** 由来の 555 nm での吸光度変化はスルホンアミド **14** と同様の変化を示した (図 4-85)。3-5-3 で示したようにポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** 単体のアニオンによるスペクトル滴定ではスペクトルに大きな変化がなかった。このことからアニオンとスルホンアミド **14** が相互作用するとき、スルホンアミド **14** とポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** が何らかの相互作用していることを示している。

一方、蛍光スペクトルの場合、スルホンアミド **14** 由来の 511 nm での蛍光強度比変化とポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** 由来の 603 nm の発光強度比変化では UV-vis スペクトルと同様に  $\text{HPO}_4^{2-}$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  による蛍光スペクトル滴定で大きく発光強度が減少した (図 4-86, 4-87)。このようにアニオン種によりそれぞれ応答曲線の形が異なった。そこで化合物 **14** と **19** の混合溶液とアニオンの相互作用の違いを緑→黄色→赤の範囲に亘る領域の蛍光色の変化として肉眼で観察できると考えた。

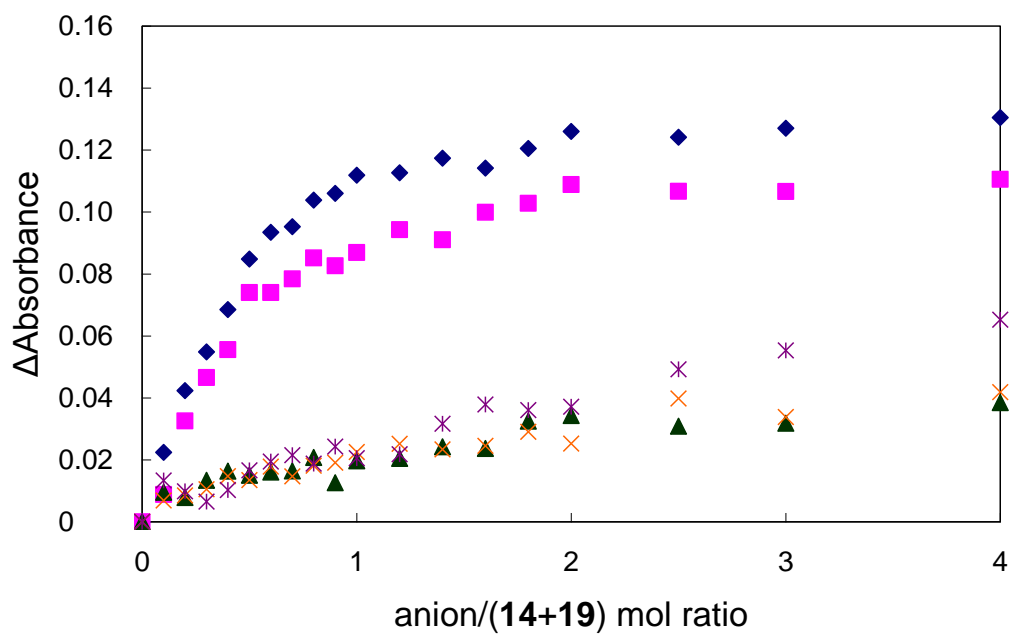


図 4-84. 320 nm でモニターした化合物 **14** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L, CH<sub>3</sub>CN) の各種アニオンによる UV-vis スペクトル滴定曲線. HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (◆), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (■), H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> (▲), H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> (×), Cl<sup>-</sup> (✱).

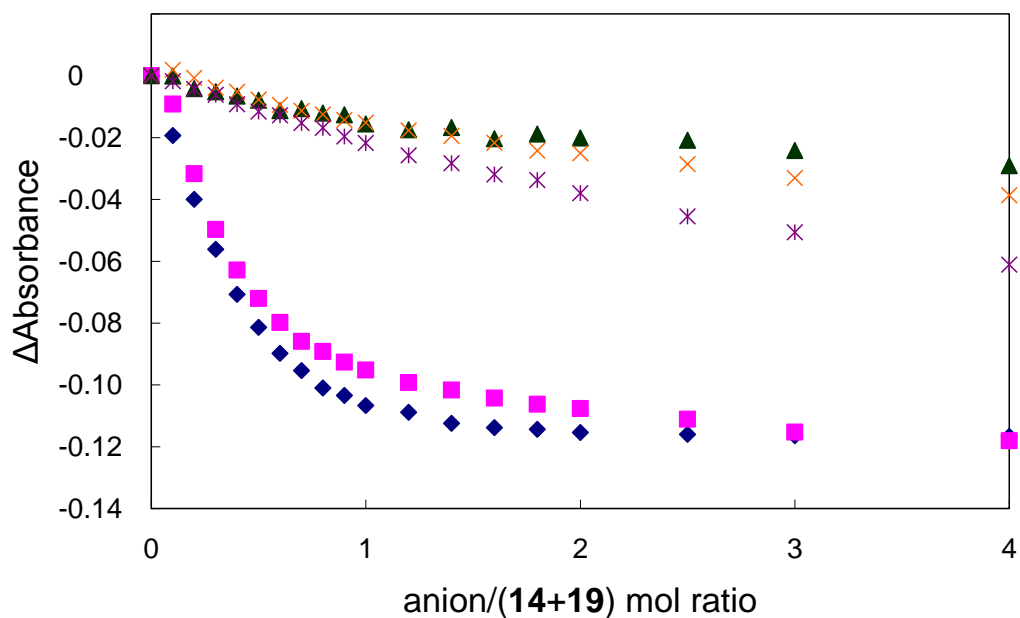


図 4-85. 555 nm でモニターした化合物 **14** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L, CH<sub>3</sub>CN) の各種アニオンによる UV-vis スペクトル滴定曲線. HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (◆), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (■), H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> (▲), H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> (×), Cl<sup>-</sup> (✱).

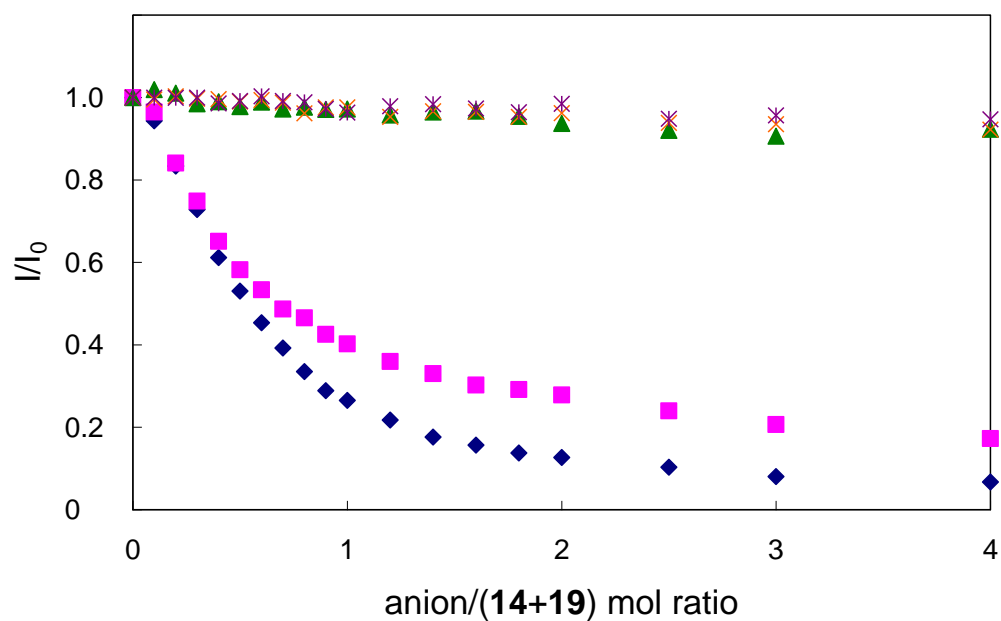


図 4-86. 511 nm でモニターした化合物 **14** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L, CH<sub>3</sub>CN) の各種アニオンによる蛍光スペクトル滴定曲線. HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (◆), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (■), H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> (▲), H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> (×), Cl<sup>-</sup> (✱). 励起波長 : 365 nm.

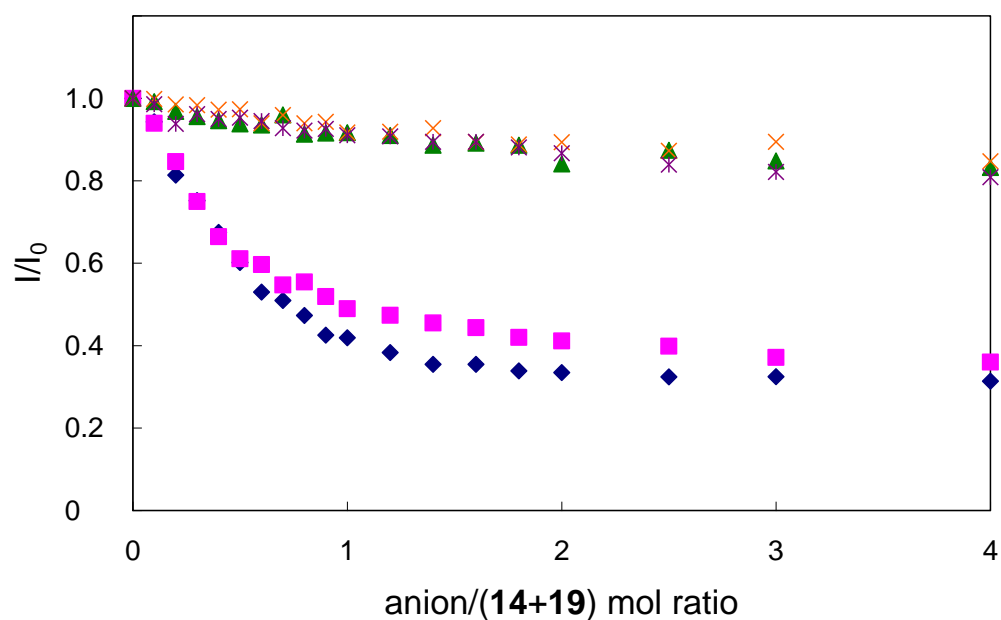


図 4-87. 603 nm でモニターした化合物 **14** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L, CH<sub>3</sub>CN) の各種アニオンによる蛍光スペクトル滴定曲線. HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (◆), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (■), H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> (▲), H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> (×), Cl<sup>-</sup> (✱). 励起波長 : 365 nm.

#### 4-4-3 化合物 14 と 19 の混合溶液を用いた蛍光色の違いによるアニオン種の識別

実際に、アニオン/(14+19)の濃度比で 0.5, 1, 2 のアニオンを加えた混合溶液を 365 nm の紫外光で励起させ、蛍光色の観察をおこなった。化合物 14 と 19 の混合アセトニトリル溶液に  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$  をアニオン/(14+19)の濃度比が 0.5 になるよう混合し、365 nm で励起し、化合物 14 と 19 の混合溶液の蛍光発光を観察した (図 4-88)。化合物 14 と 19 の混合溶液は黄緑色発光を示しており、これに  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$  を加えても蛍光色の変化はなかった。しかし、 $\text{HPO}_4^{2-}$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  を加えた溶液は濃い黄色を示しており、 $\text{HPO}_4^{2-}$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  と  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$  を加えたものと明確に区別できる。さらにアニオン量を増やし、濃度比 1 での蛍光色を観察した (図 4-89)。その結果  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$  を加えたものは発光色変化を示さなかった。一方、 $\text{SO}_4^{2-}$  を加えたものはうぐいす色を示し、 $\text{HPO}_4^{2-}$  を加えたものは赤色を示した。さらにアニオンを増やし、濃度比を 2 にすると (図 4-90),  $\text{SO}_4^{2-}$  を加えたものはオレンジ色になり、 $\text{HPO}_4^{2-}$  は赤色を示した。このように、 $\text{HPO}_4^{2-}$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  の違いを色の違いとして識別することに成功した。



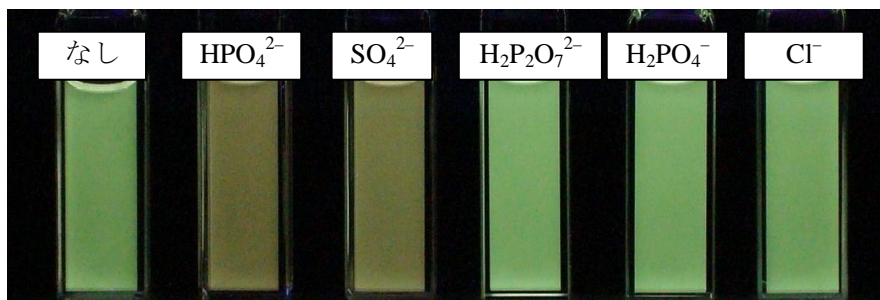


図 4-88. 化合物 **14** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) に 0.5 倍モル量の各種 TBA 塩を加えたときの蛍光消光. 励起波長: 365 nm.

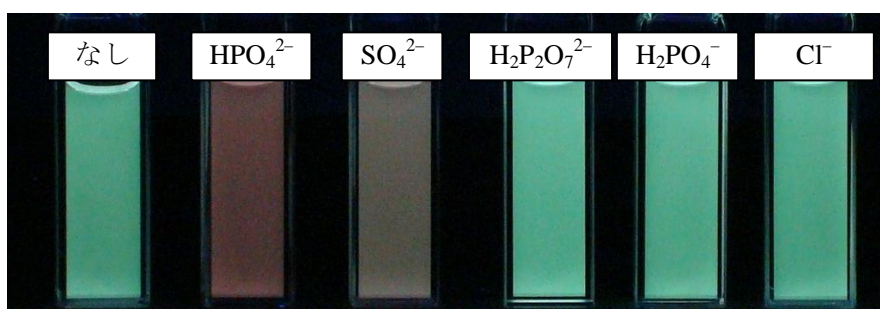


図 4-89. 化合物 **14** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) に等モル量の各種 TBA 塩を加えたときの蛍光消光. 励起波長: 365 nm.

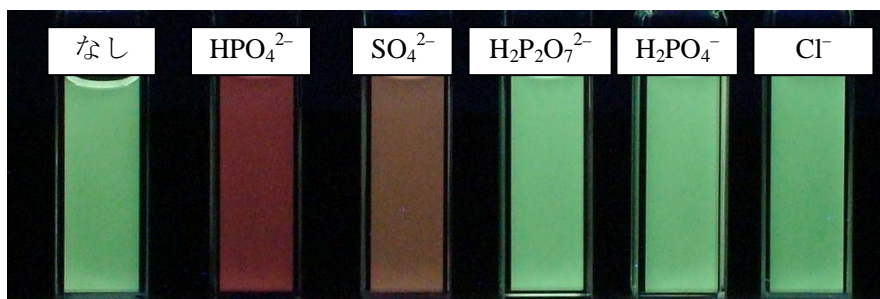
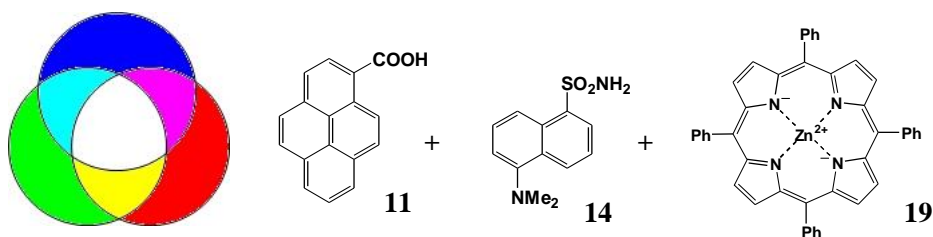


図 4-90. 化合物 **14** と **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) に 2 倍モル量の各種 TBA 塩を加えたときの蛍光消光. 励起波長: 365 nm.

#### 4-5 1-ピレンカルボン酸 (11), 5-(ジメチルアミノ)-1-ナフタレンスルホンアミド (14), テトラフェニルポルフィリン亜鉛(II)錯体 (19)の三種混合アセトニトリル溶液による各種アニオン種による違いの青～赤に亘る色彩変化による識別

第3章で述べたようにカルボン酸 **11** は青色，スルホンアミド **14** は緑色，ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** は赤色の蛍光をしめす．また，これら蛍光色およびアニオンとの相互作用の異なる化合物を2種組み合わせることにより単体では見分けられなかったアニオンによる各化合物の蛍光発光度合いの違いを発光色変化として見分けることに成功した．さらに，この3種の蛍光物質を混合することにより， $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ， $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ， $\text{Cl}^-$ ， $\text{SO}_4^{2-}$ ， $\text{HPO}_4^{2-}$ を青～緑～赤に亘る範囲の蛍光色の違いとして識別することができると考えた．



これら三つの化合物はそれぞれアニオンに対する応答が異なる．そこで，まず化合物 **11**, **14**, **19** 混合アセトニトリル溶液の各種アニオンによる応答を見るために UV-vis および蛍光スペクトル滴定を行なった．

##### 4-5-1 化合物 **11**, **14**, **19** の混合溶液の各種アニオンによる UV-vis, 蛍光スペクトル滴定

カルボン酸 **11**，スルホンアミド **14**，ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の混合アセトニトリル溶液の UV-vis および蛍光スペクトル滴定の測定を行なった．このときの混合溶液の濃度比は 1:1:1 に設定し，混合溶液の濃度は  $6.0 \times 10^{-5}$  mol/L に調整した．混合後の化合物 **11**，化合物 **14**，化合物 **19** の各濃度は  $[\text{11}] = [\text{14}] = [\text{19}] = 2.0 \times 10^{-5}$  mol/L である．これ以降，混合溶液の濃度はプローブ化合物の合計濃度を示す．化合物 **11**, **14**, **19** の混合溶液の UV-vis スペクトルは 350 nm, 555 nm, 596 nm に吸収極大を示し，さらに 420 nm 付近にポルフィリン亜鉛

鉛(II)錯体由来のピークを示した。この、混合溶液の UV-vis スペクトルは化合物単体での UV-vis スペクトルを足し合わせたスペクトルとほぼ同じであった。このことから化合物同士の大きな相互作用は見られなかった (図 4-91)。

一方、化合物 **11**, **14**, **19** 混合溶液を 365 nm の紫外光で励起すると、390 nm, 438 nm, 511 nm, 603 nm, 657 nm にそれぞれ発光極大をもつ蛍光スペクトルを示した。カルボン酸 **11** 単体では 375 nm～500 nm にかけて蛍光スペクトルを示すが、この混合溶液の蛍光スペクトルでは 420 nm 付近の発光がない。これは、ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の 420 nm 付近のおおきな吸収によりカルボン酸 **11** の発光が吸収されているためこのような蛍光スペクトルを示した。この 420 nm 付近のスペクトル以外はそれぞれ化合物単体の蛍光スペクトルを足したような蛍光スペクトルを示した。このことから化合物同士の大きな相互作用がないことが示された (図 4-92)。

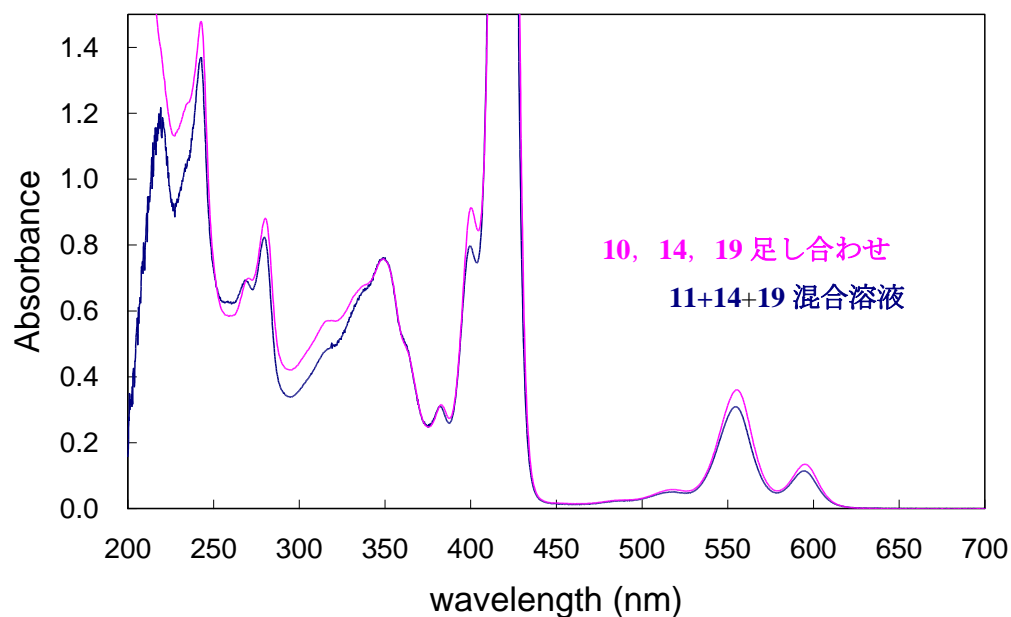


図 4-91. 化合物 **11**, **14**, **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の UV-vis スペクトル (—) および化合物 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 化合物 **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 化合物 **19** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) 単体の UV-vis スペクトルを足しあわしたもの (—).

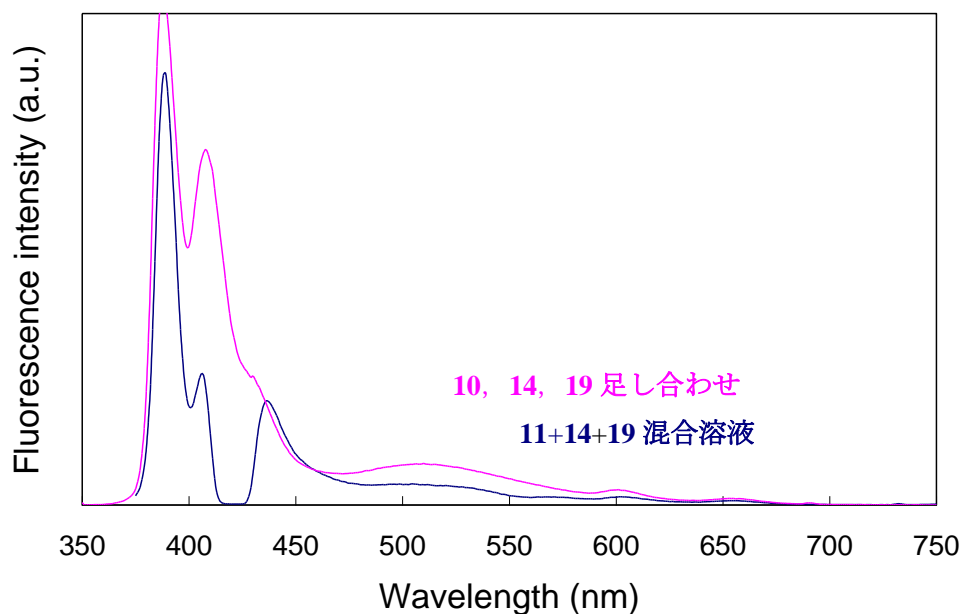


図 4-92. 化合物 **11**, **14**, **19** の混合溶液 ( $6.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の蛍光スペクトル (—) および化合物 **11** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 化合物 **14** ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 化合物 **19** ( $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) 単体の蛍光スペクトルを足し合わせたもの (—). 励起波長: 化合物 **11**: 350 nm, 化合物 **14**: 345 nm, 化合物 **19**: 420 nm, 混合溶液: 365 nm.

#### 4-5-1-1 化合物 11, 14, 19 の混合溶液の $\text{HPO}_4^{2-}$ による UV-vis および蛍光スペクトル滴定

化合物 11, 14, 19 の混合アセトニトリル溶液の  $\text{HPO}_4^{2-}$  による UV-vis および蛍光スペクトル滴定を行なった. 化合物 11, 14, 19 の混合溶液の UV-vis スペクトルは 4-4-1 に示したように 350 nm, 555 nm, 596 nm に吸収極大を示す. これに  $\text{HPO}_4^{2-}$  を加えると吸収スペクトルは大きく変化し, カルボン酸 11 由来の吸収である 348 nm では吸光度は大きく増加した. その変化がなくなり, さらにアニオンを加えると 320 nm が増加し, それと共に 555 nm 付近が大きく減少した (図 4-93). このときの 320 nm, 348 nm, 555 nm の吸光度変化量を  $\text{HPO}_4^{2-}/(11+14+19)$  の濃度比に対しプロットしたところ, 348 nm の吸光度ではアニオンを加えた直後から変化し, 濃度比 0.4 で変化がなくなった. スルホンアミド 14 由来の 320 nm の吸光度変化量は 348 nm の近傍であるため, アニオンを加えた直後から濃度比 0.4 まで若干変化した. さらにアニオンを加えると大きく吸光度が増加した. また, ポルフィリン亜鉛(II) 錯体 19 由来の 555 nm 吸光度変化量では, アニオンを加えた直後から濃度比 0.4 まではなだらかに変化し, そののち吸光度が大きく減少し, 濃度比 1 で平衡に達した (図 4-94).

一方, 化合物 11, 14, 19 混合溶液の蛍光スペクトルは 4-4-1 で示したように 365 nm の紫外光で励起すると 390 nm, 438 nm, 511 nm, 603 nm, 657 nm に発光極大を示す. これに  $\text{HPO}_4^{2-}$  を加えると発光強度は大きく変化し, 390 nm および 438 nm の発光強度がすぐに減少し, 濃度比 0.4 で完全に消光した. そののち, 濃度比 0.5 から 511 nm, 603 nm, 657 nm の発光強度が減少した (図 4-95). このときの 390 nm, 511 nm, 603 nm の発光強度を基準にした発光強度比 ( $I/I_0$ ) を  $\text{HPO}_4^{2-}/(11+14+19)$  の濃度比に対しプロットした. その結果, 390 nm では発光強度比がアニオンを加えた直後から減少し, 濃度比 0.4 で完全に消光した. 511 nm および 603 nm の発光強度比では濃度比 0.4 までほとんど変化がなく, 濃度比 0.5 からアニオンを加えると大きく変化した. そののち, 濃度比 4 で 511 nm はほとんど消光したのに対し 603 nm の発光は完全に消光しなかった (図 4-96).

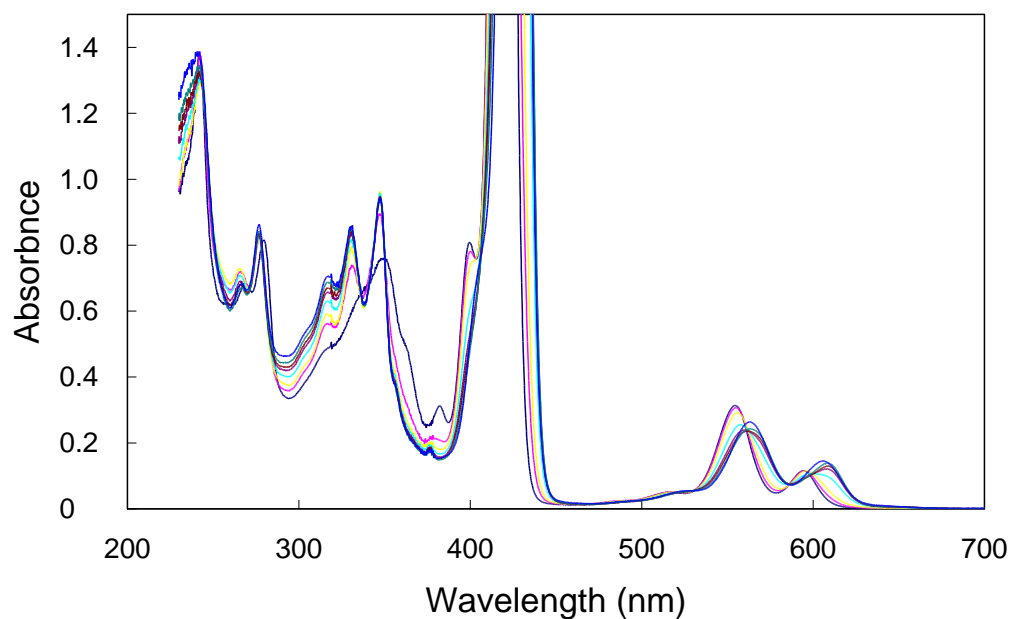


図 4-93. 化合物 **11**, **14**, **19** の混合溶液 ( $6.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$  による UV-vis スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4/(\mathbf{11}+\mathbf{14}+\mathbf{19})$  の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

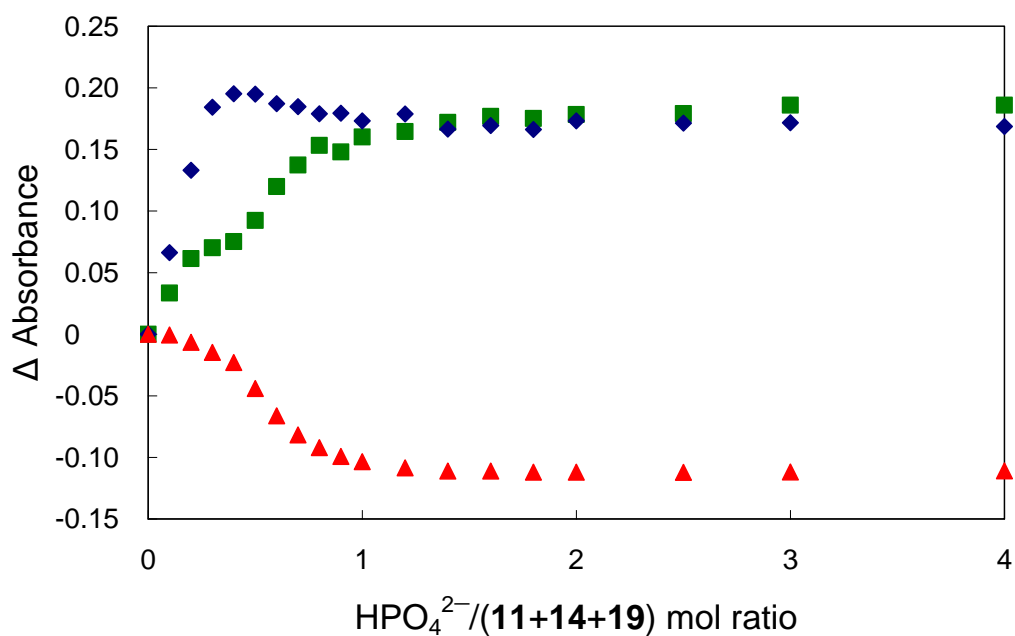


図 4-94. 320 nm (◆), 348 nm (■), 555 nm (▲) でモニターした化合物 **11**, **14**, **19** の混合溶液 ( $6.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$  による UV-vis スペクトル滴定曲線.

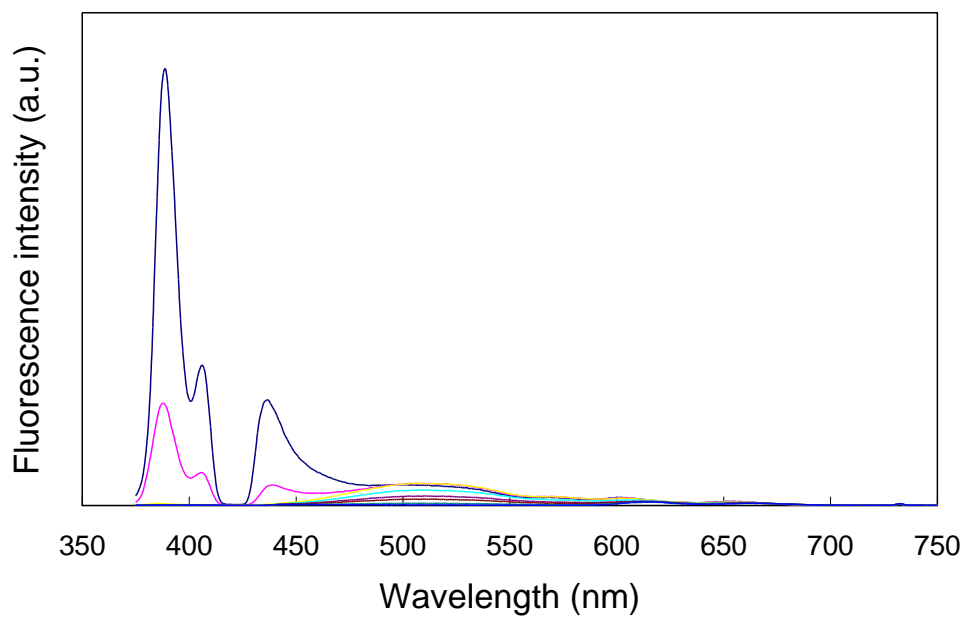


図 4-95. 化合物 **11**, **14**, **19** の混合溶液 ( $6.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$  による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4/(\mathbf{11}+\mathbf{14}+\mathbf{19})$  の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 365 nm.

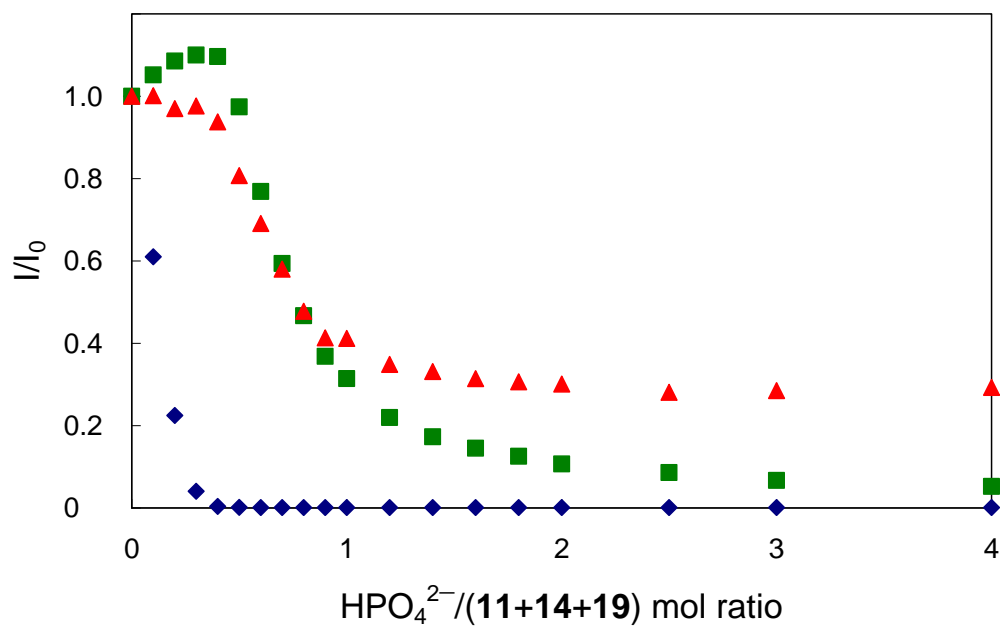


図 4-96. 390 nm (■), 511 nm (◆), 603 nm (▲) でモニターした化合物 **11**, **14**, **19** の混合溶液 ( $6.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{HPO}_4$  による蛍光スペクトル滴定曲線. 励起波長: 365 nm.

#### 4-5-1-2 化合物 11, 14, 19 の混合溶液の $\text{SO}_4^{2-}$ による UV-vis および蛍光スペクトル滴定

$\text{SO}_4^{2-}$  による UV-vis および蛍光スペクトル滴定を行なった。化合物 11, 14, 19 の混合溶液に  $\text{SO}_4^{2-}$  を加えると吸収スペクトルは大きく変化し、350 nm の吸光度は大きく増加した。その変化がなくなり、さらにアニオンを加えると 320 nm の吸光度が増加し、それと共に 555 nm 付近の吸光度が減少した (図 4-97)。このときの 320 nm, 348 nm, 555 nm の吸光度変化量を  $\text{SO}_4^{2-}/(11+14+19)$  の濃度比に対しプロットしたところ、348 nm では吸光度がアニオンを加えた直後から増加し、濃度比 0.4 で平衡に達した。また、320 nm の吸光度ではアニオンを加えた直後から増加し、明確な屈曲点は示さず緩やかな線形応答を示した。また、555 nm ではアニオンを加えた直後から濃度比 0.4 まではなだらかに変化し、さらにアニオンを加えると吸光度変化の変化率が大きく変化し、吸光度が大きく減少した (図 4-98)。

一方、蛍光スペクトル滴定では化合物 11, 14, 19 の混合溶液に  $\text{SO}_4^{2-}$  を加えると発光スペクトルは大きく変化した。390 nm の発光強度はすぐに減少し、 $\text{SO}_4^{2-}/(11+14+19)$  の濃度比 0.4 で完全に消光した。そのうち、濃度比 0.5 から 511 nm および 603 nm の発光強度が減少した (図 4-99)。このときの 390 nm, 511 nm, 603 nm の発光強度を基準にした発光強度比 ( $I/I_0$ ) を  $\text{SO}_4^{2-}/(11+14+19)$  の濃度比に対しプロットしたところ、390 nm の発光強度はアニオンを加えた直後から減少し、濃度比 0.4 で完全に消光した。511 nm および 603 nm の発光強度では濃度比 0.4 までほとんど変化がなく、濃度比 0.5 から発光強度比は減少し、511 nm および 603 nm 共に濃度比 2 で平衡に達した (図 4-100)。



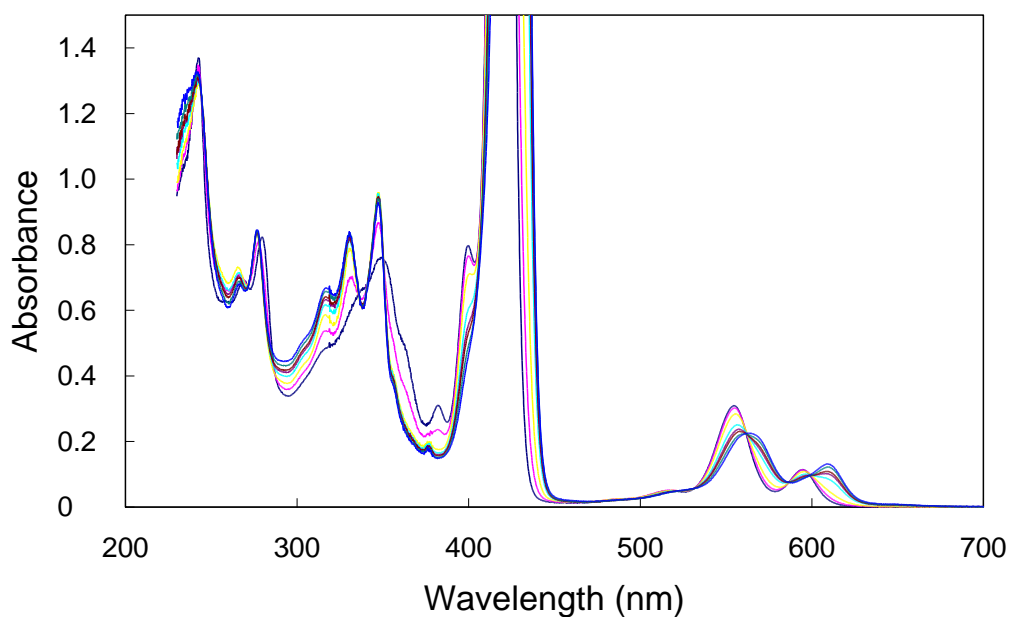


図 4-97. 化合物 **11**, **14**, **19** の混合溶液 ( $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による UV-vis スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  と混合溶液/濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

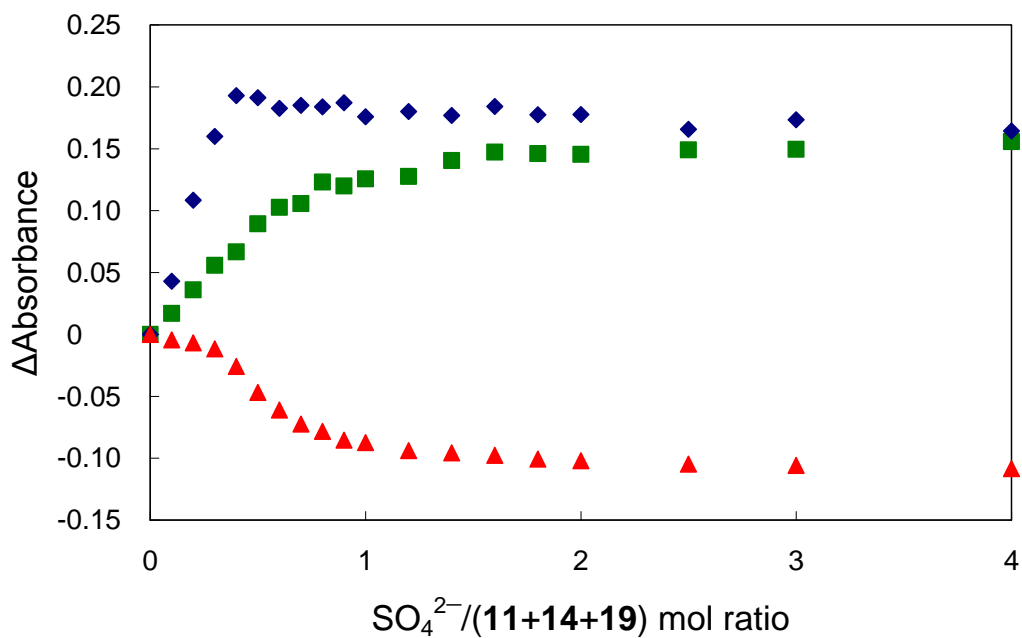


図 4-98. 320 nm (◆), 348 nm (■), 555 nm (▲) でモニターした化合物 **11**, **14**, **19** の混合溶液 ( $6.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による UV-vis スペクトル滴定曲線.

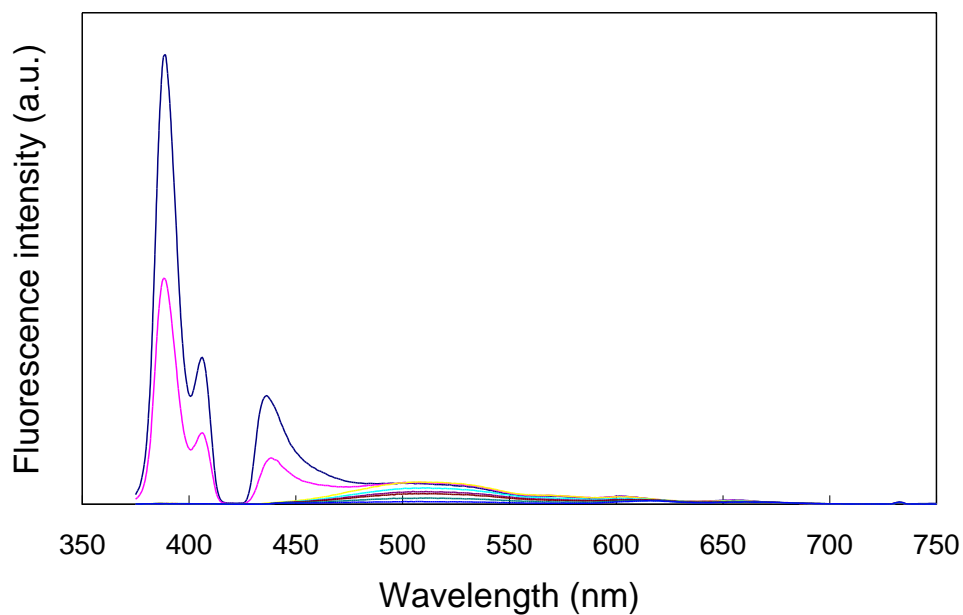


図 4-99. 化合物 **11**, **14**, **19** の混合溶液 ( $6.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  と混合溶液/濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 365 nm.

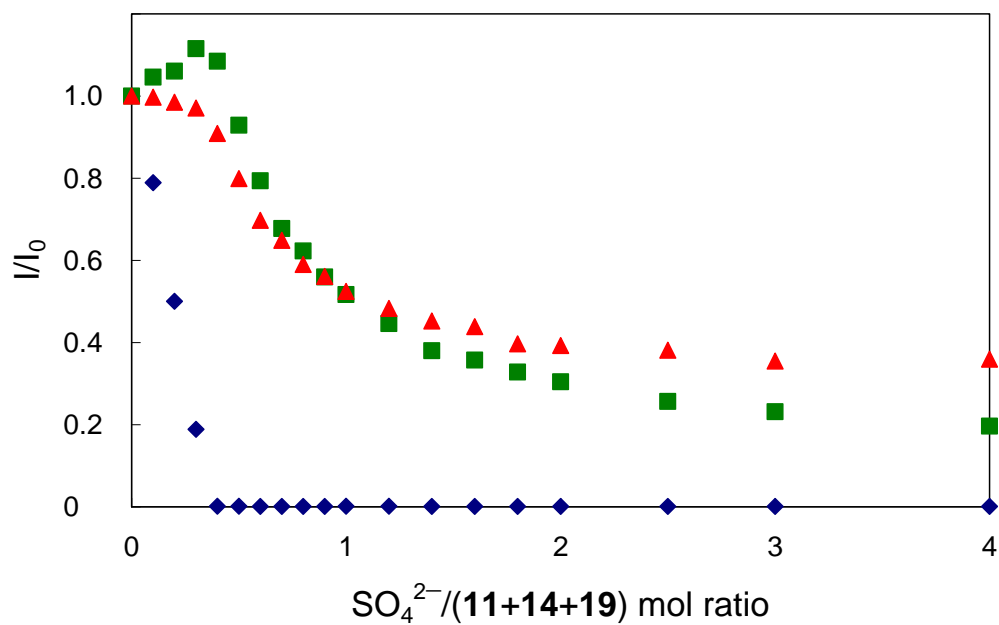


図 4-100. 390 nm (■), 511 nm (◆), 603 nm (▲) でモニターした化合物 **11**, **14**, **19** の混合溶液 ( $6.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$  による蛍光スペクトル滴定曲線. 励起波長: 365 nm.

#### 4-5-1-3 化合物 11, 14, 19 の混合溶液の $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ による UV-vis および蛍光スペクトル滴定

化合物 11, 14, 19 の混合アセトニトリル溶液の  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  による UV-vis および蛍光スペクトル滴定を行なった. 化合物 11, 14, 19 の混合溶液に  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  を加えると吸収スペクトルは大きく変化し, 350 nm の吸光度は大きく増加した. また, 320 nm では 348 nm の変化と共に増加した (図 4-101). 一方, 555 nm の吸光度はほとんど変化がなかった. このときの 320 nm, 348 nm, 555 nm の吸光度変化量を  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}/(\mathbf{11}+\mathbf{14}+\mathbf{19})$  の濃度比に対しプロットしたところ, 348 nm の吸光度ではアニオンを加えた直後から変化し, 濃度比 0.6 まで大きく変化した. 320 nm では 348 nm と同様の変化を示したが,  $\text{HPO}_4^{2-}$  (図 4-94) や  $\text{SO}_4^{2-}$  (図 4-98) のときよりも変化量が少なかった. また, 555 nm の吸光度はほとんど変化を示さなかった (図 4-102).

一方, 化合物 11, 14, 19 混合溶液に  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  を加えると蛍光スペクトルは変化し, 390 nm および 438 nm の発光強度は徐々に減少し, アニオン/ $(\mathbf{11}+\mathbf{14}+\mathbf{19})$  の濃度比 1 で完全に消光した. しかし, 511 nm, 603 nm, 657 nm の発光強度はほとんど変化がなかった (図 4-103). このときの 390 nm, 511 nm, 603 nm の発光強度を基準にした発光強度比 ( $I/I_0$ ) を  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}/(\mathbf{11}+\mathbf{14}+\mathbf{19})$  の濃度比に対しプロットした. その結果, 390 nm の発光強度比ではアニオンを加えた直後から濃度比 0.6 まで大きく変化し, 濃度比 1 で完全に消光した. 511 nm および 603 nm の発光強度では若干の変化はあるも大きな変化はなかった (図 4-104).

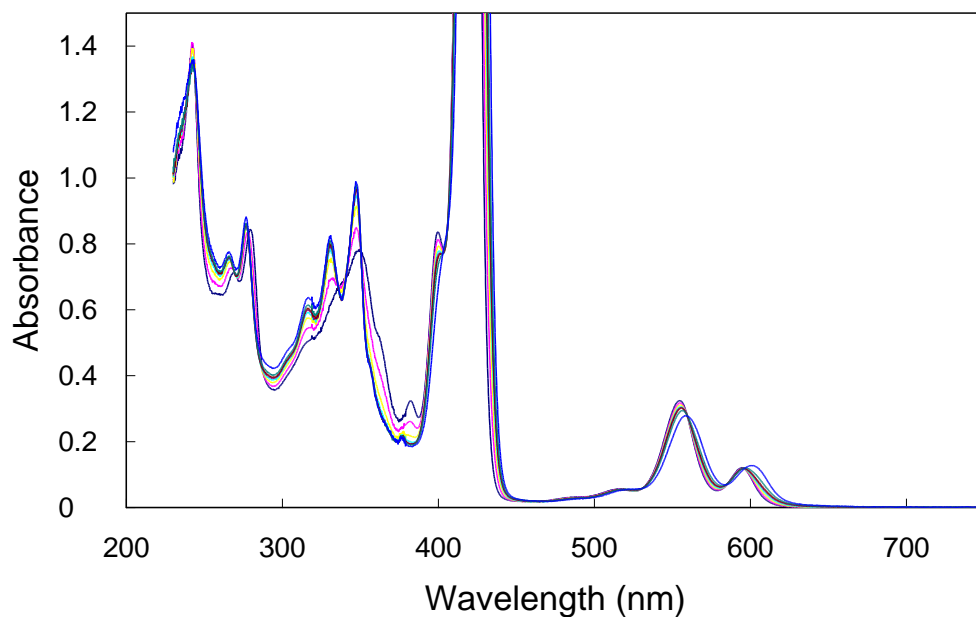


図 4-101. 化合物 **11**, **14**, **19** の混合溶液 ( $6.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  による UV-vis スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7/(\mathbf{11}+\mathbf{14}+\mathbf{19})$  の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

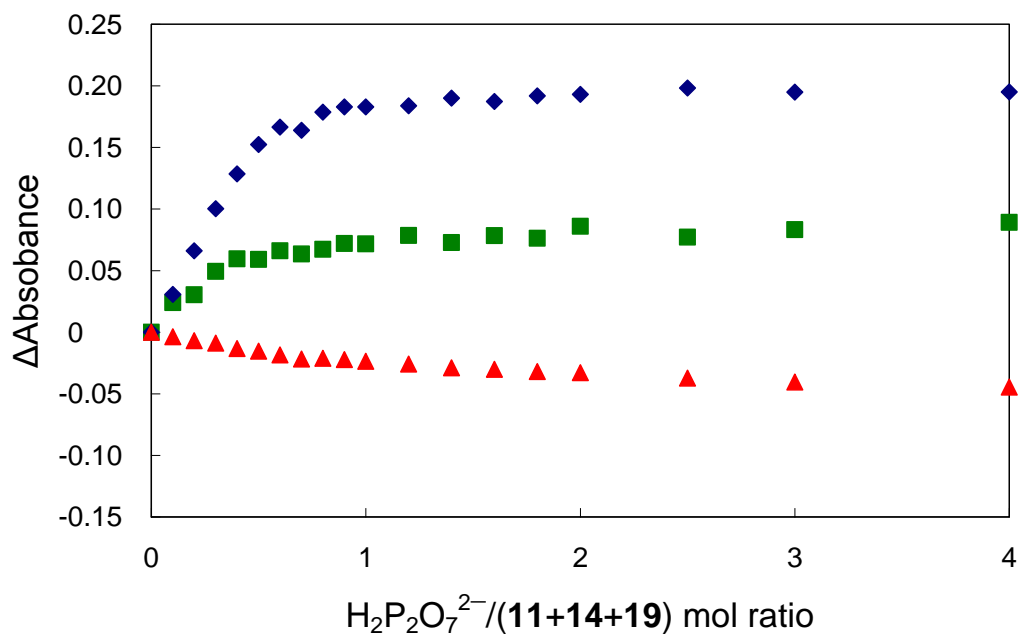


図 4-102. 320 nm (◆), 348 nm (■), 555 nm (▲) でモニターした化合物 **11**, **14**, **19** の混合溶液 ( $6.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  による UV-vis スペクトル滴定曲線.

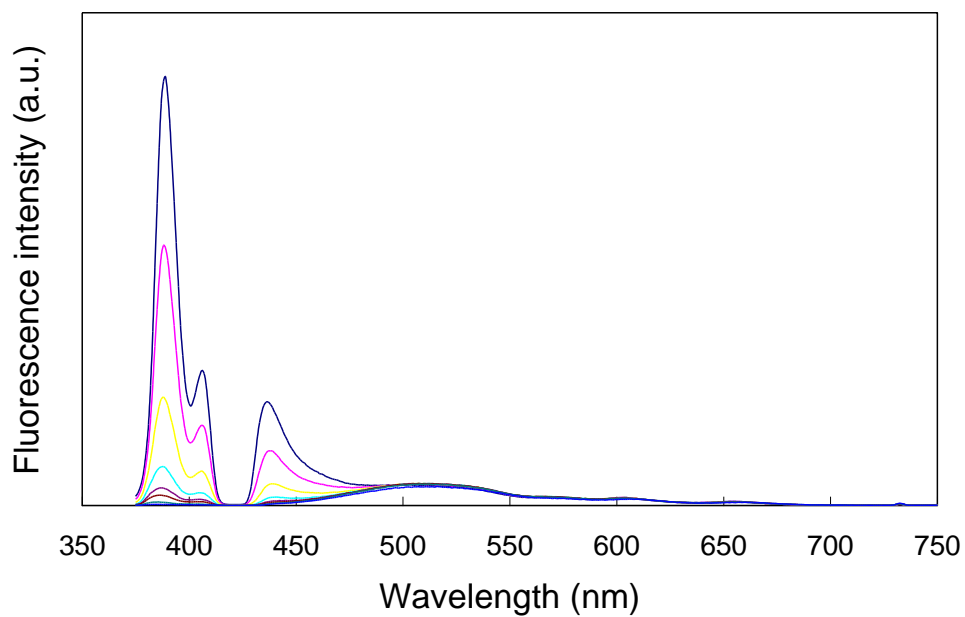


図 4-103. 化合物 **11**, **14**, **19** の混合溶液 ( $6.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  と混合溶液/濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 365 nm.

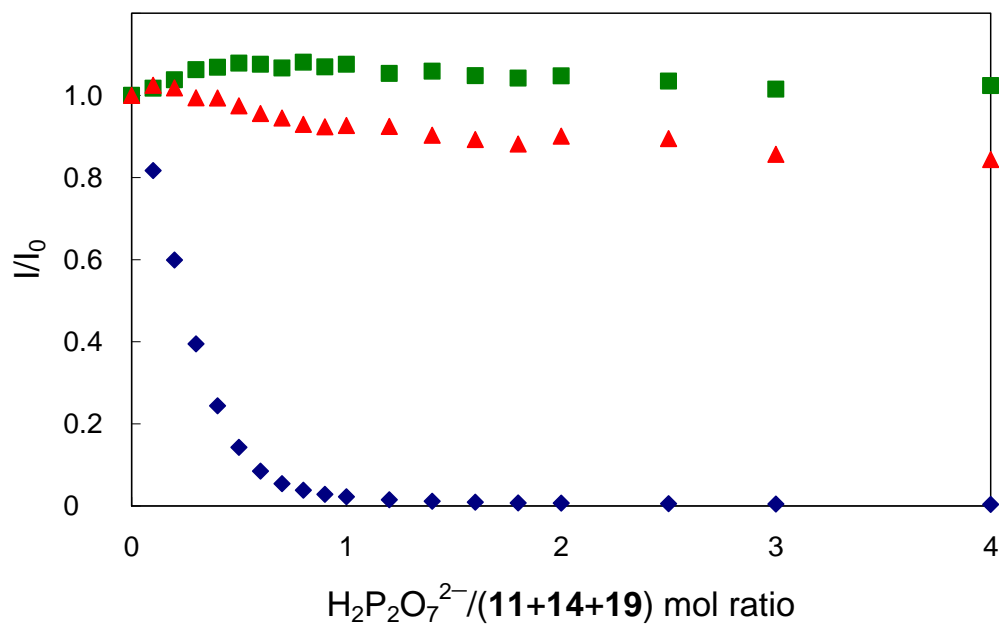


図 4-104. 390 nm (■), 511 nm (◆), 603 nm (▲) でモニターした化合物 **11**, **14**, **19** の混合溶液 ( $6.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  による蛍光スペクトル滴定の滴定曲線. 励起波長: 365 nm.

#### 4-5-1-4 化合物 11, 14, 19 の混合溶液の $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ による UV-vis および蛍光スペクトル滴定

化合物 11, 14, 19 の混合アセトニトリル溶液の  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  による UV-vis および蛍光スペクトル滴定を行った. 化合物 11, 14, 19 の混合溶液に  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  を加えると吸収スペクトルが変化し, 350 nm の吸収極大は徐々に増加した (図 4-105). このときの 320 nm, 348 nm, 555 nm の吸光度変化を  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/(\mathbf{11}+\mathbf{14}+\mathbf{19})$  の濃度比に対しプロットしたところ, 348 nm の吸光度ではアニオンを加えた直後あまり変化がなく, さらにアニオンを加えると緩やかに増加した. 320 nm では 348 nm と同様の変化を示したが,  $\text{HPO}_4^{2-}$  (図 4-94) や  $\text{SO}_4^{2-}$  (図 4-98) のときよりも変化量が少なかった. また, 555 nm では吸光度変化がほとんどなかった (図 4-106).

一方, 化合物 11, 14, 19 の混合溶液に  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  を加えると蛍光スペクトルは変化し, 390 nm および 438 nm の発光強度は緩やかに減少した. また, 511 nm, 603 nm, 657 nm では発光強度変化がほとんどなかった (図 4-107). このときの 390 nm, 511 nm, 603 nm の発光強度を基準にした発光強度比 ( $I/I_0$ ) を  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/(\mathbf{11}+\mathbf{14}+\mathbf{19})$  の濃度比に対しプロットした. その結果, 390 nm では発光強度比がアニオンを加えた直後から緩やかに減少し, 濃度比 2 で完全に消光した. 一方, 511 nm および 603 nm では発光強度変化がほとんどなかった (図 4-108).

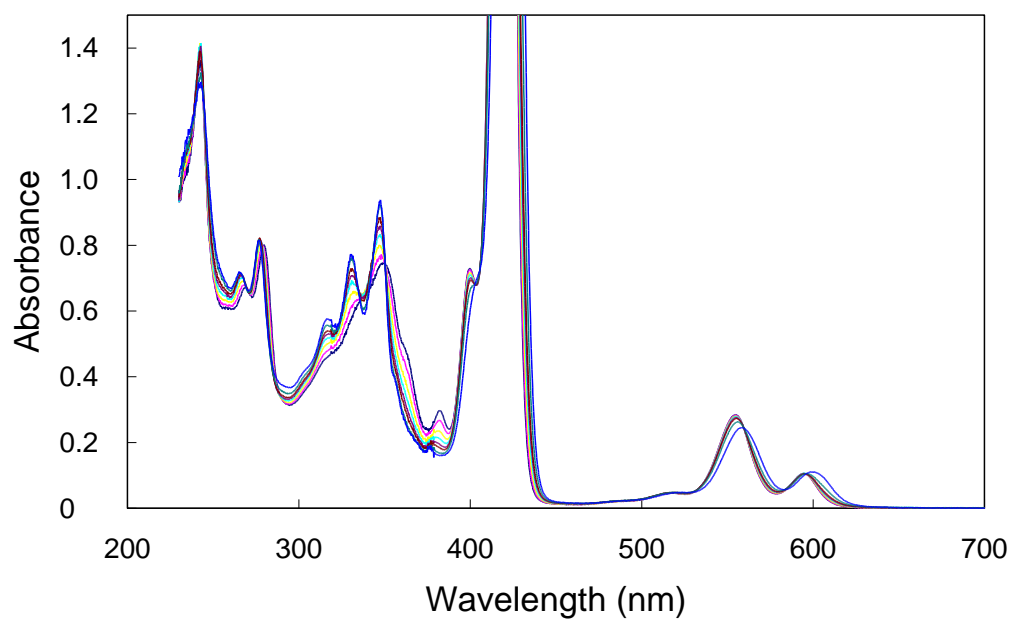


図 4-105. 化合物 **11**, **14**, **19** の混合溶液 ( $6.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$  による UV-vis スペクトル滴定.  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$  と混合溶液の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

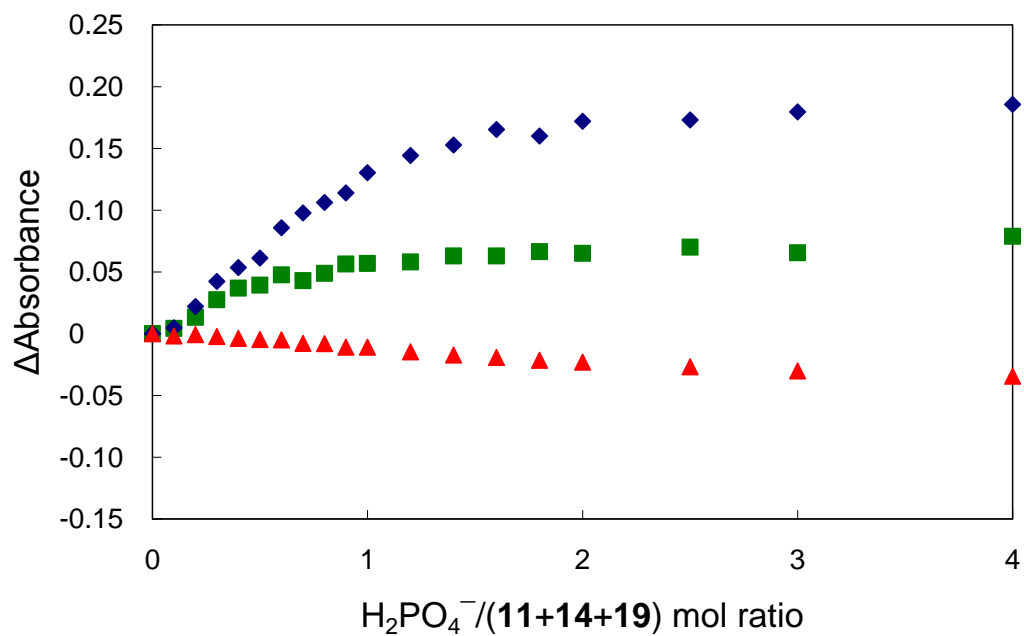


図 4-106. 320 nm (◆), 348 nm (■), 555 nm (▲) でモニターした化合物 **11**, **14**, **19** の混合溶液 ( $6.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$  による UV-vis スペクトル滴定曲線.

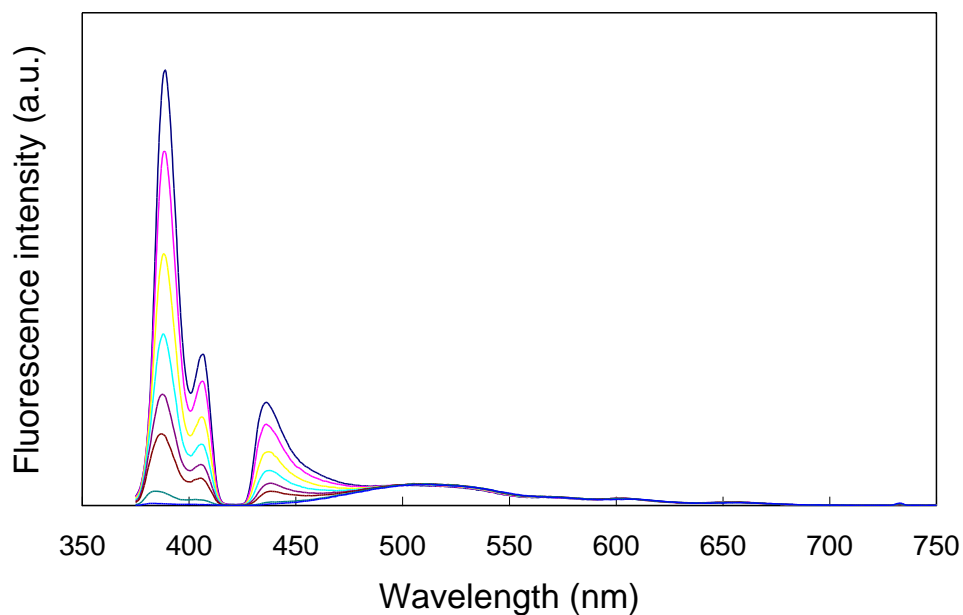


図 4-107. 化合物 **11**, **14**, **19** の混合溶液 ( $6.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$  による蛍光スペクトル滴定.  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$  と混合溶液/濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 365 nm.

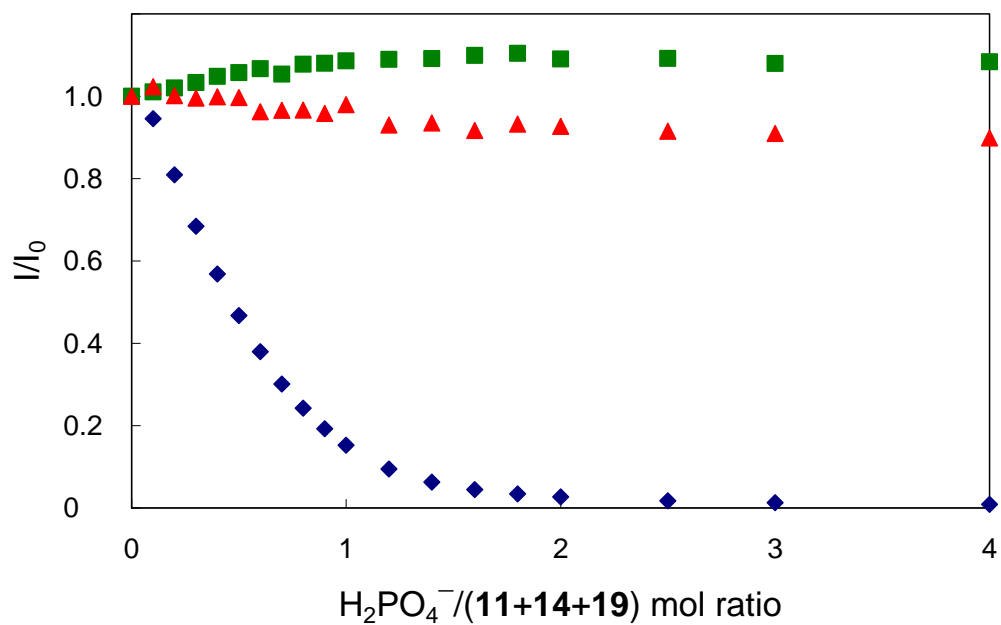


図 4-108. 390 nm (■), 511 nm (◆), 603 nm (▲) でモニターした化合物 **11**, **14**, **19** の混合溶液 ( $6.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の  $(\text{TBA})\text{H}_2\text{PO}_4$  による蛍光スペクトル滴定曲線. 励起波長: 365 nm.



#### 4-5-1-5 化合物 11, 14, 19 の混合溶液の Cl<sup>-</sup>による UV-vis および蛍光スペクトル滴定

化合物 11, 14, 19 混合アセトニトリル溶液の Cl<sup>-</sup>による UV-vis および蛍光スペクトル滴定を行ったが, UV-vis および蛍光スペクトルにはほとんど変化しなかった (図 4-109, 4-110, 4-111, 4-112).

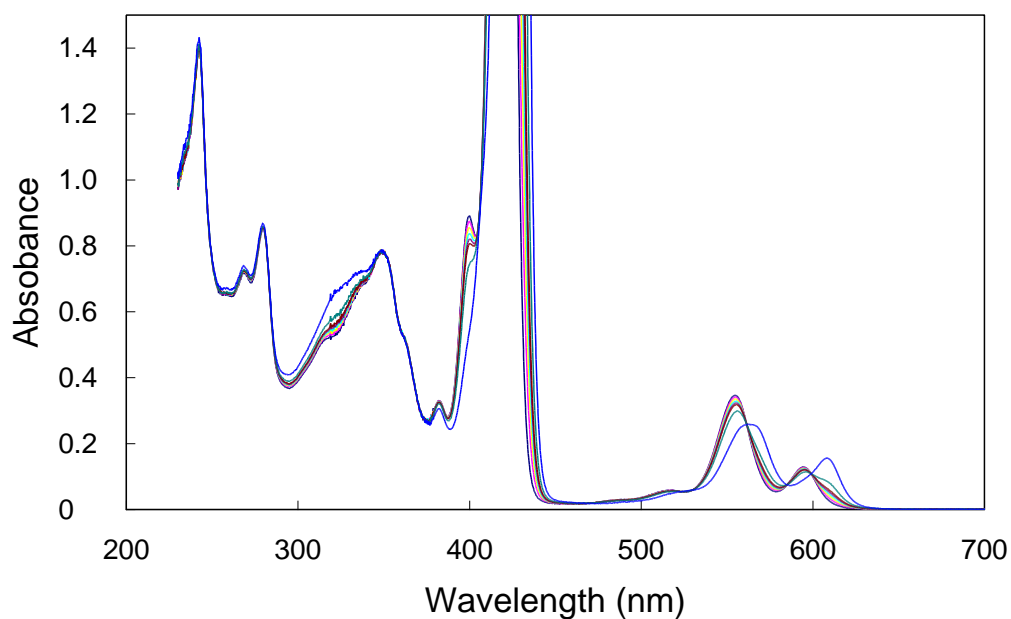


図 4-109. 化合物 **11**, **14**, **19** の混合溶液 ( $6.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の (TBA)Cl による UV-vis スペクトル滴定. (TBA)Cl/(**11**+**14**+**19**) の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—).

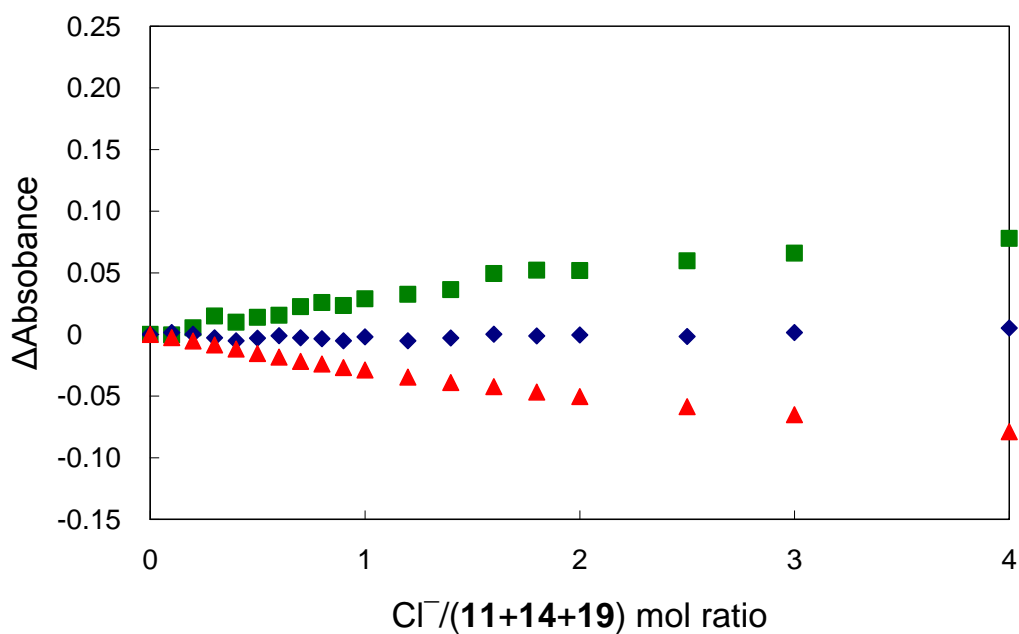


図 4-110. 320 nm (◆), 348 nm (■), 555 nm (▲) でモニターした化合物 **11**, **14**, **19** の混合溶液 ( $6.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の (TBA)Cl による UV-vis スペクトル滴定の滴定曲線.

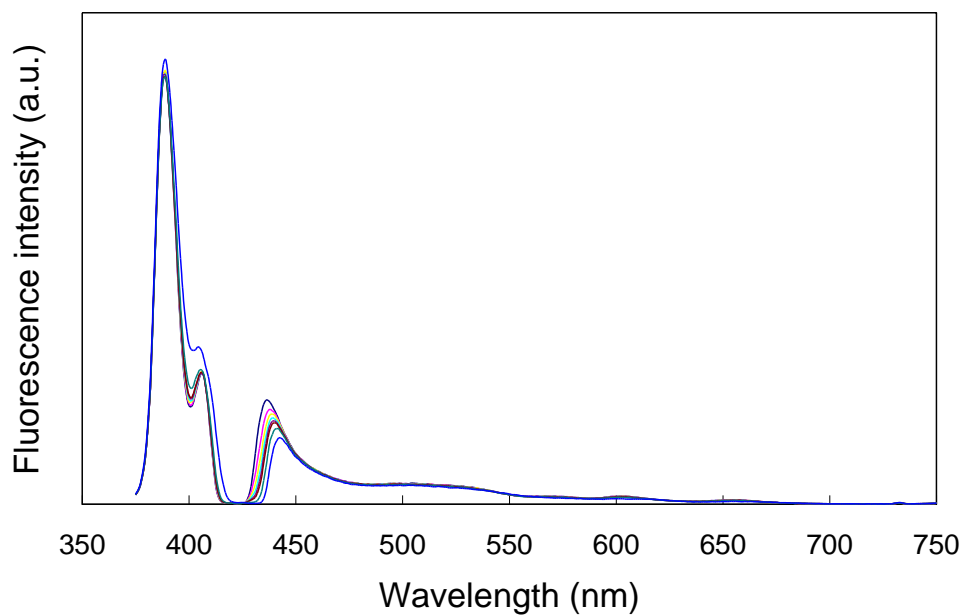


図 4-111. 化合物 **11**, **14**, **19** の混合溶液 ( $6.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の (TBA)Cl による蛍光スペクトル滴定. (TBA)Cl/(**11**+**14**+**19**) の濃度比, 0 (—), 0.2 (—), 0.4 (—), 0.6 (—), 0.8 (—), 1 (—), 2 (—), および 10 (—). 励起波長: 365 nm.

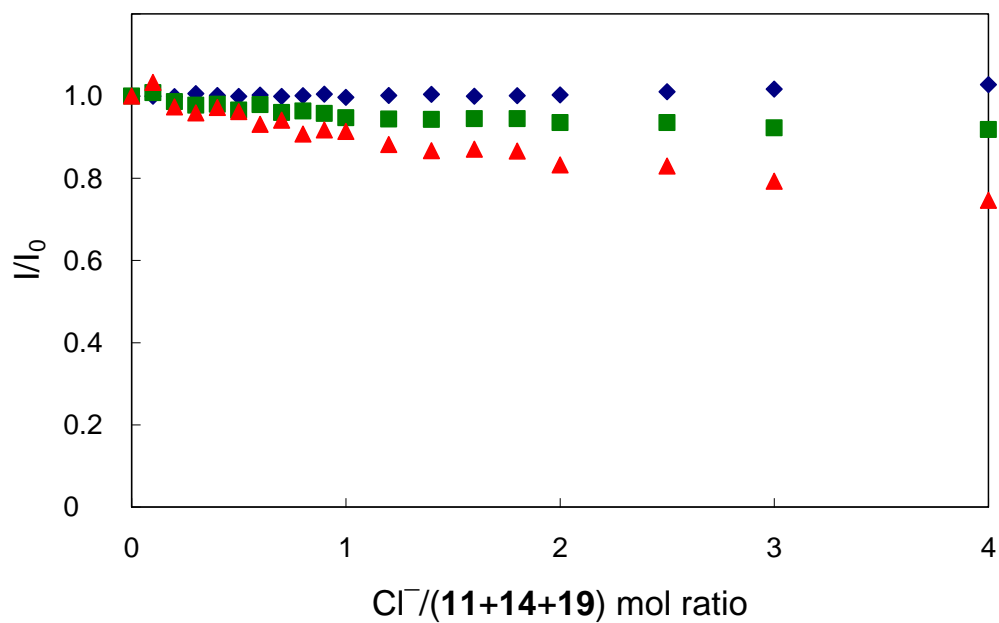


図 4-112. 390 nm (■), 511 nm (◆), 603 nm (▲) でモニターした化合物 **11**, **14**, **19** の混合溶液 ( $6.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の (TBA)Cl による蛍光スペクトル滴定の滴定曲線. 励起波長: 365 nm.

#### 4-5-2 化合物 **11**, **14**, **19** の混合溶液の各種アニオンとの相互作用による UV-vis および蛍光スペクトル変化

カルボン酸 **11**, スルホンアミド **14**, ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の混合アセトニトリル溶液の各種アニオンによる UV-vis および蛍光スペクトル滴定から求めた滴定曲線をまとめると, 図 4-113~4-118 となる. 混合溶液の UV-vis スペクトル滴定曲線でカルボン酸 **11** 由来の 348 nm の滴定曲線を図 4-114 に, スルホンアミド **14** 由来の 320 nm の滴定曲線を図 4-113 に, ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** 由来の 555 nm での滴定曲線を図 4-115 に示した. また混合溶液の蛍光スペクトル滴定曲線のカルボン酸 **11** 由来の 390 nm での滴定曲線を図 4-116 に, スルホンアミド **14** 由来の 511 nm での滴定曲線を図 4-117 に, ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** 由来の 603 nm での滴定曲線を図 4-118 に示した. これらの図からわかるように, カルボン酸 **11** 由来のピークの滴定曲線は, 3-2-2 で示したように三つのタイプに別れ, その変化もカルボン酸 **11** 単体のスペクトル滴定曲線と同様の変化を示した. スルホンアミド **14** 由来のピークの滴定曲線は大きく変化したアニオン種は  $\text{HPO}_4^{2-}$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  で, 4-3-2 で示した変化と同様にカルボン酸由来の変化がなくなったのち, 変化し始めた. また, ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** 由来の変化は大きく変化したのは  $\text{HPO}_4^{2-}$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  で, 3-7-2 で示したようにスルホンアミド由来の変化と同様の変化を示した. このようにアニオン種によりそれぞれ応答曲線の形が異なった. そこで, 化合物 **11**, **14**, **19** とアニオンの相互作用の違いを青→緑→赤にわたる発光色の変化として実際に肉眼で観察することができると考えた.

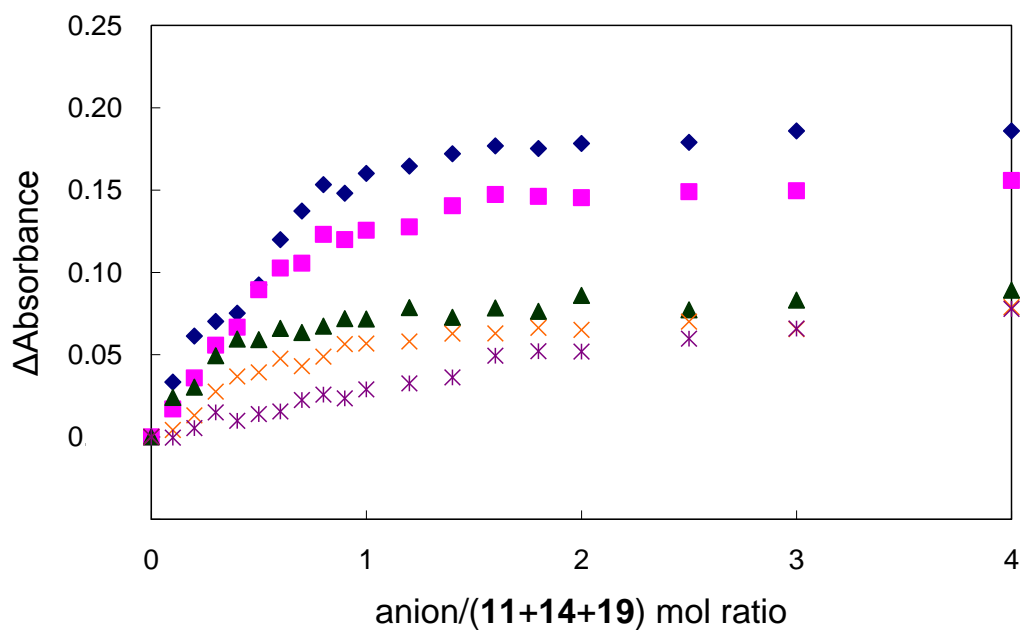


図 4-113. 320 nm でモニターした化合物 **11**, **14**, **19** の混合溶液 ( $6.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の各種アニオンによる UV-vis スペクトル滴定曲線.  $\text{HPO}_4^{2-}$  (◆),  $\text{SO}_4^{2-}$  (■),  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  (▲),  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (×),  $\text{Cl}^-$  (\*).

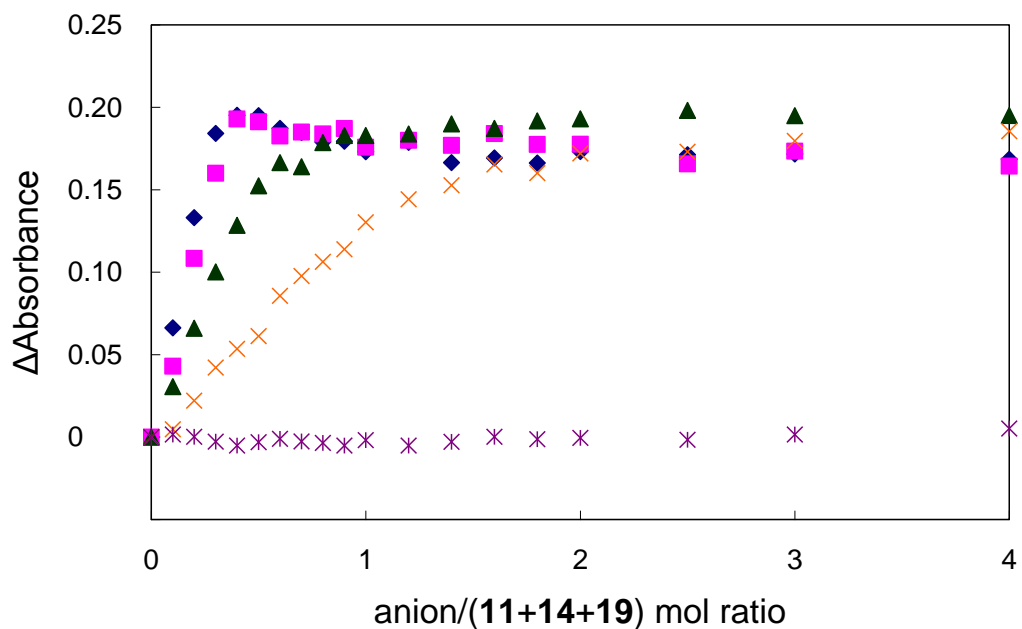


図 4-114. 348 nm でモニターした化合物 **11**, **14**, **19** の混合溶液 ( $6.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) の各種アニオンによる UV-vis スペクトル滴定曲線.  $\text{HPO}_4^{2-}$  (◆),  $\text{SO}_4^{2-}$  (■),  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  (▲),  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (×),  $\text{Cl}^-$  (\*).

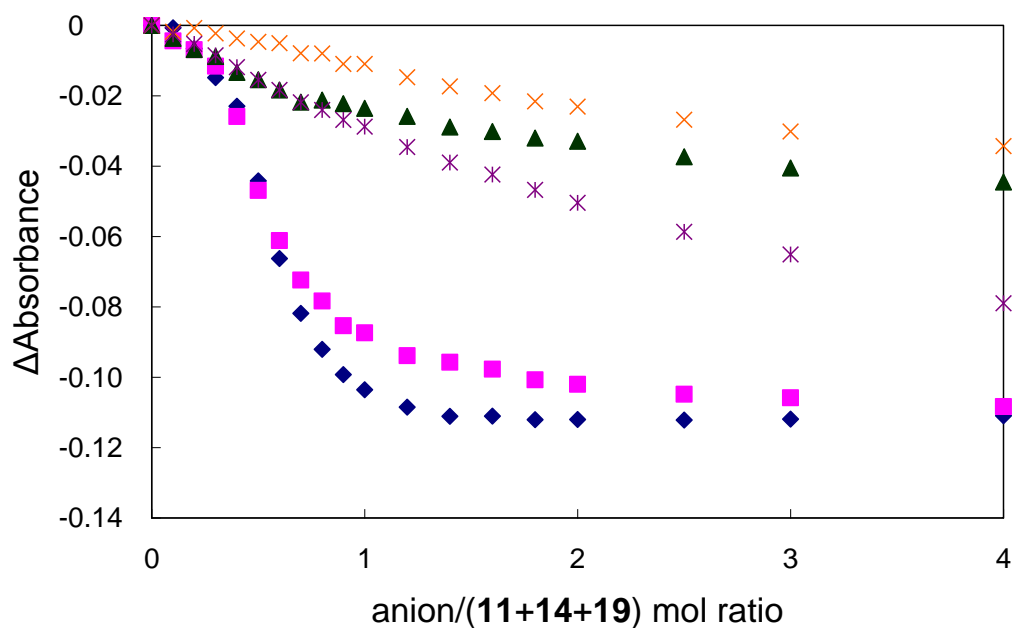


図 4-115. 555 nm でモニターした化合物 **11**, **14**, **19** の混合溶液 ( $6.0 \times 10^{-5}$  mol/L, CH<sub>3</sub>CN)の各種アニオンによる UV-vis スペクトル滴定曲線. HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (◆), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (■), H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> (▲), H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> (×), Cl<sup>-</sup> (\*).

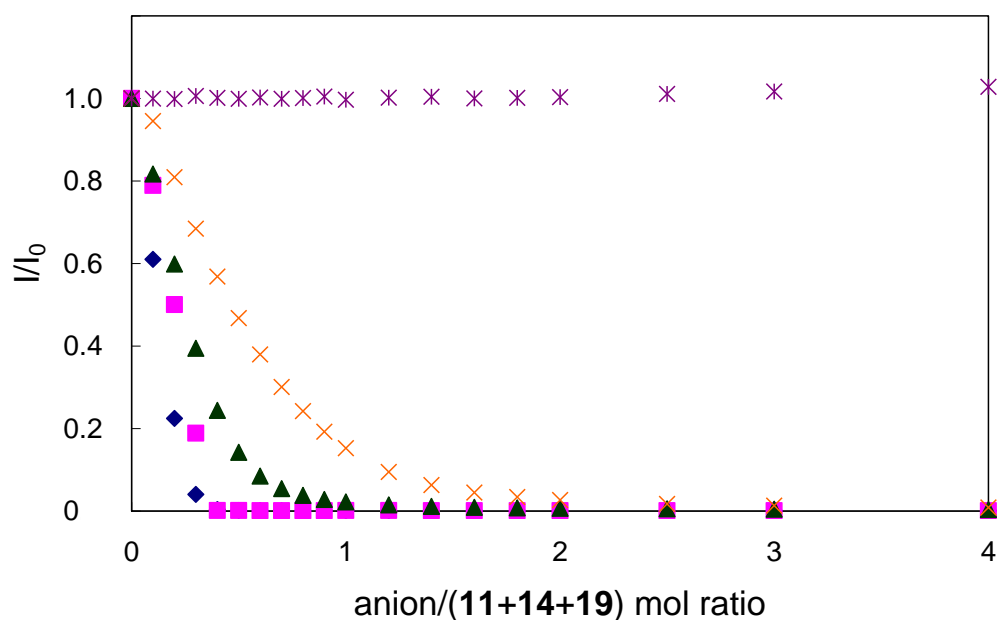


図 4-116. 390 nm でモニターした化合物 **11**, **14**, **19** の混合溶液 ( $6.0 \times 10^{-5}$  mol/L, CH<sub>3</sub>CN)の各種アニオンによる蛍光スペクトル滴定曲線. HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (◆), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (■), H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> (▲), H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> (×), Cl<sup>-</sup> (\*). 励起波長: 365 nm.

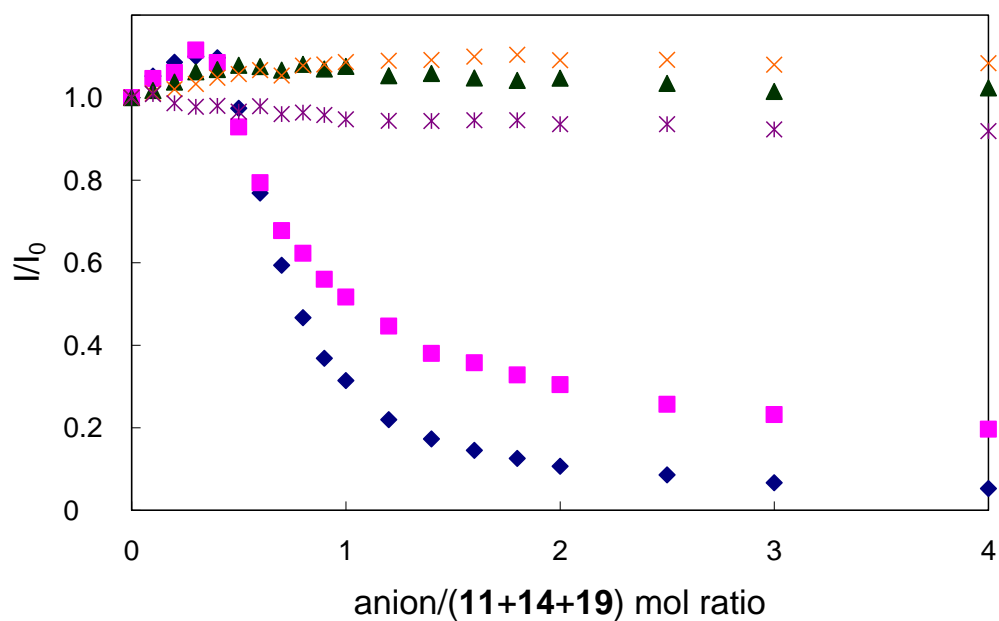


図 4-117. 511 nm でモニターした化合物 **11**, **14**, **19** の混合溶液 ( $6.0 \times 10^{-5}$  mol/L, CH<sub>3</sub>CN) の各種アニオンによる蛍光スペクトル滴定曲線. HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (◆), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (■), H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> (▲), H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> (×), Cl<sup>-</sup> (✱). 励起波長: 365 nm.

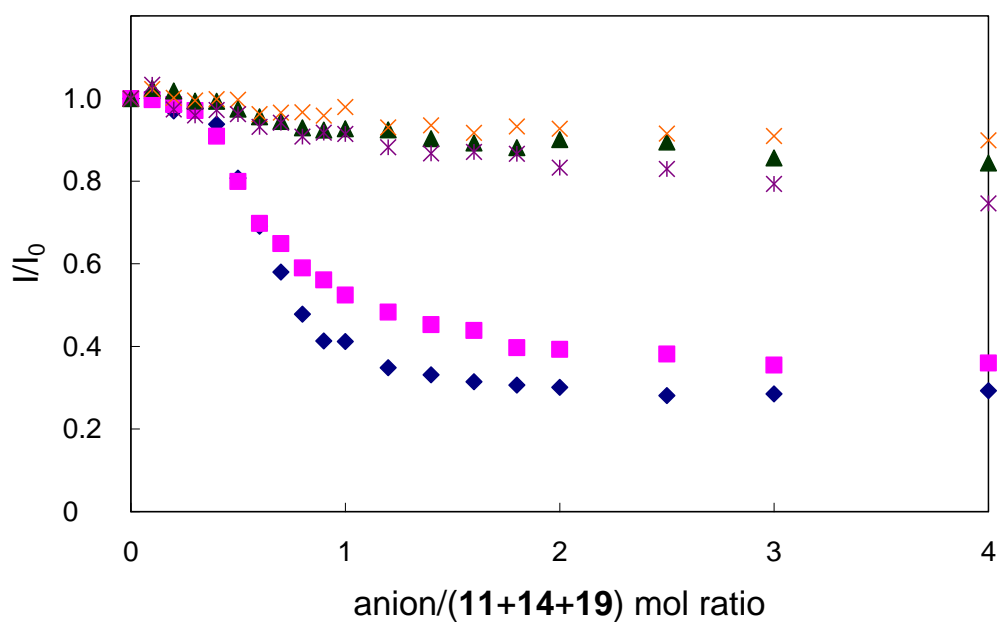


図 4-118. 603 nm でモニターした化合物 **11**, **14**, **19** の混合溶液 ( $6.0 \times 10^{-5}$  mol/L, CH<sub>3</sub>CN) の各種アニオンによる蛍光スペクトル滴定曲線. HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (◆), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (■), H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> (▲), H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> (×), Cl<sup>-</sup> (✱). 励起波長: 365 nm.

#### 4-5-3 化合物 11, 14, 19 混合溶液を用いた青色, 緑色, 赤色に亘る蛍光色の変化によるアニオン種の識別

スペクトル滴定の結果, アニオン種によって 390 nm, 511 nm, 603 nm の発光度合いが異なり, この違いを色の変化としてみる事が可能であると考えた. そこで, 化合物 11, 14, 19 の混合アセトニトリル溶液にアニオン/(11+14+19)の濃度比で1および1.5になるようアニオンを加え 365 nm の紫外光で励起し蛍光色を観察した. 混合溶液に対し等モル量アニオンを混合した場合, すべての化合物とほとんど相互作用がないと考えられる Cl<sup>-</sup>では, 混合液に対し等モル量存在しても肉眼による色の変化はほとんどなかった. 一方, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>や H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>では, 混合溶液に等モル存在すると蛍光色が変化し, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>では青緑, H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>では緑青となった. また, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>や HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>では, 混合溶液の蛍光色は大きく変わり, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>ではこげ茶色, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>では赤色を示した (図 4-119). さらにアニオンを加え, 混合溶液に対し 1.5 倍モル量アニオンを混合すると, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>ではシアン, H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>では緑, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>ではオレンジ, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>では赤色を示した (図 4-120). このように蛍光色とアニオンとの相互作用とが異なる 3 種の化合物を用いることにより, アニオン種の違いを明確に蛍光色の違いとして見分けることに成功した.



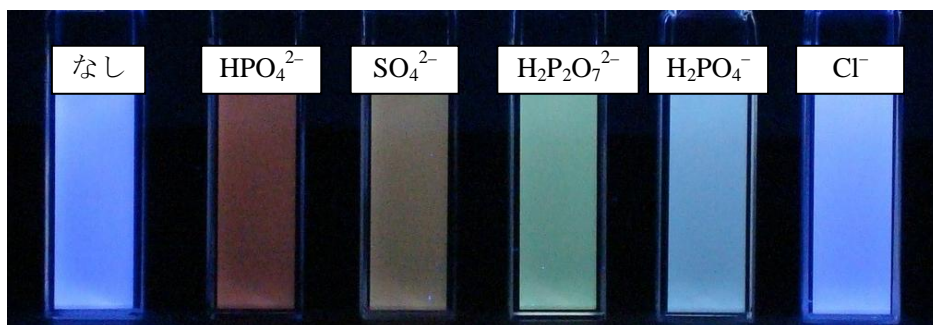
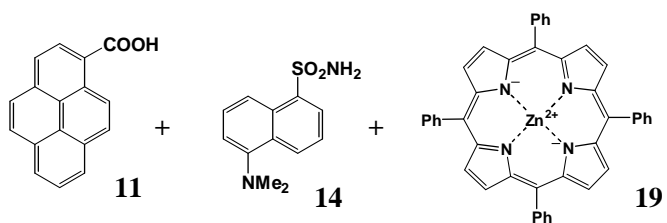


図 4-119. 化合物 **11**, **14**, **19** ( $6.0 \times 10^{-5}$  mol/L, CH<sub>3</sub>CN) の混合溶液に等モル量の各種 TBA 塩を加えたときの蛍光消光. 励起波長: 365 nm.

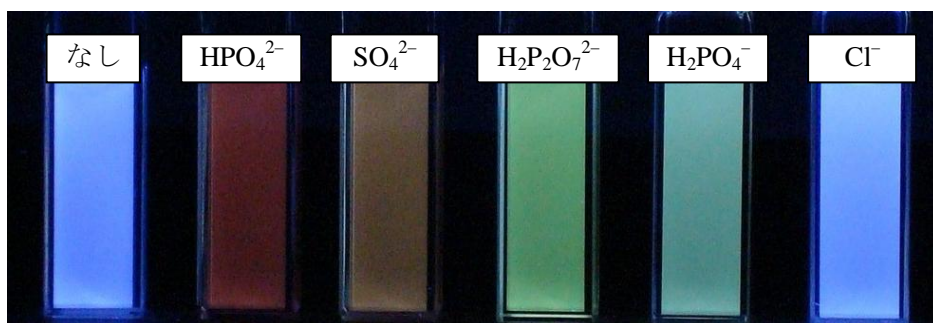


図 4-120. 化合物 **11**, **14**, **19** ( $6.0 \times 10^{-5}$  mol/L, CH<sub>3</sub>CN) の混合溶液に 1.5 倍モル量の各種 TBA 塩を加えたときの蛍光消光. 励起波長: 365 nm.

#### 4-6 小括

蛍光色およびアニオンとの相互作用の異なる 3 つの化合物の 2 種もしくは 3 種混合溶液を用いることにより、アニオンを蛍光色の変化として認識することに成功した。

青色蛍光を示すカルボン酸 **11**、緑色蛍光を示すスルホンアミド **14**、赤色蛍光を示すポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** を 2 種組み合わせることにより、カルボン酸 **11** とスルホンアミド **14** の組み合わせでは B (青)→C (シアン)→G (緑)の範囲に亘る色の変化として、カルボン酸 **11** とポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の組み合わせでは B (青)→M (マゼンダ)→R (赤)の範囲に亘る色の変化として、カルボン酸 **11** とスルホンアミド **14** の組み合わせでは G (緑)→Y (黄)→R (赤)の範囲に亘る色の変化としてアニオン種を識別することに成功した。さらに、カルボン酸 **11**、スルホンアミド **14**、ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の混合溶液を用いることにより B (青)→G (緑)→R (赤)の範囲に亘る色変化としてアニオン種の違いを識別することに成功した。

また、ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** ではアニオンが配位し、UV-vis および蛍光スペクトルの変化を期待したが変化はほとんど無かった。一方、スルホンアミド **14** とポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の混合溶液の  $\text{HPO}_4^{2-}$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  による滴定では、ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** 由来の UV-vis および蛍光スペクトルは大きく変化した。このことに関して今後、詳しく検討する必要がある。

## 4-7 実験

### 4-7-1 UV-vis スペクトル滴定

UV-vis スペクトル測定には, JASCO 製 V-560, Perkin Elmer 製 Lambda 19 分光器を用いた. スペクトル滴定で用いる TBA (テトラブチルアンモニウム)塩の濃度は, 設定したプローブ化合物の混溶液 3mL に対し, TBA 塩溶液を 0.5mL 加えると, 塩とプローブ化合物の混溶液の濃度比が 10 になるよう算出し決定した. 各実験で用いたプローブ化合物はカルボン酸 **11**, スルホンアミド **14**, ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** であった. このプローブ化合物の 2 種混合溶液の場合,  $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L の 2 種類のプローブ化合物溶液を体積比 1:1 で混合した. 混合後の各プローブ化合物の濃度は  $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L であった. また, プローブ化合物の 3 種混合溶液の場合,  $6.0 \times 10^{-5}$  mol/L の各プローブ化合物溶液を体積比 1:1:1 で混合した. 混合後の各プローブ化合物の濃度は  $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L であった. また各種 TBA 塩は 24 時間真空乾燥したのちに使用した.

### 4-7-2 蛍光スペクトル滴定

蛍光スペクトル測定には, JOBIN YVON 製 Fluorolog-3 を使用し, UV-vis スペクトルと同時にを行った. 2 種混合溶液および三種混合溶液の励起波長はすべて 365 nm である.

## 参考文献

- 1) a) 市村禎二郎 編著, 化学実験講座, 丸善. b) 小田嶋和徳, 白井直洋, 最先端の分析法, *NTS*, **2004**, 192.
- 2) T. D. Thangadurai, N. J. Singh, I.-C. Hwang, J. W. Lee, R. P. Chandran, K. S. Kim, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 5461.
- 3) a) Y.-C. Lin, C.-T. Chen, *Org. Lett.* **2009**, 11, 4858. b) A. Postami, A. Colin, X. Y. Li, M. G. Chudzinski, A. J. Lough, M. S. Taylor, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 3983. c) R. Sakai, S. Okade, E. B. Barasa, R. Kakuchi, M. Ziabka, S. Umeda, K. Tsuda, T. Satoh, T. Kakuchi, *Macromolecules* **2010**, 43, 7406. d) E. B. Veale, T. Gunnlaugsson, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. B* **2010**, 106, 376. e) J. Seo, S. Park, S. S. Lee, M. Fainerman-Melnikova, L. F. Lindoy, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 2770. e) E. Quinlan, S. E. Matthews, T. Gunnlaugsson, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 7497.
- 4) K.-S. Lee, H.-J. Kim, G.-H. Kim, I. Shin, J.-I. Hong, *Org. Lett.* **2008**, 10, 49.
- 5) a) H. Jintoku, T. Sagawa, K. Miyamoto, M. Takafuji, H. Ihara, *Chem. Comm.* **2010**, 46, 7208. b) Y. Hitomi, J. Ohyama, M. Takegoshi, A. Ando, T. Funabiki, M. Kodera, T. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **2010**, 83, 950. c) S. Goswami, A. Hazra, R. Chakrabarty, H.-K. Fun, *Org. Lett.* **2009**, 11, 4350. d) Z. Xu, S. K. Kim, S. J. Han, C. Lee, G. Kociok-Kohn, T. D. James, J. Yoon, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 3058. e) Y. Li, H. Lin, H. Lin, *J. Fluoresc.* **2010**, 20, 1299. f) A. Oehlke, A. A. Auer, I. Jahre, B. Walfort, T. Rüffer, P. Zoufalá, H. Lang, S. Spange, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 4327.
- 6) X.-H. Hou, T. Wada, S. Gion, K. Kobiro, *Chem. Lett.* **2008**, 37, 274.
- 7) J. A. Dean, *Lang's Handbook of Chemistry*, 13th ed., McGraw-Hill, New York, **1985**.
- 8) *Determination of organic structures by physical methods*, ed. by E. A. Braude, F. C. Nachod, Academic Press, New York, **1955**.
- 9) T. Koike, T. Watanabe, S. Aoki, E. Kimura, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12696

## 5 章 結論

本研究では非プロトン性溶媒であるアセトニトリル中で芳香族カルボン酸とアニオンとが 2:1・1:1 逐次ヘテロ会合を起こすことを UV, 蛍光, ESI-MS を用いて明らかにした。また, この 2:1・1:1 逐次ヘテロ会合現象がアニオンとカルボン酸の特異的なものでなく, カルボキシル基以外のボロン基, スルホンアミド基などの酸性官能基を有する芳香族化合物とアニオンにおいても起こることを明らかにした。このことから, 酸性官能基をもつ芳香族化合物ならばどのような化合物でもアニオン認識物質になりうることを明示している。また, これら酸性官能基とアニオンのヘテロ会合の会合組成が明らかになったことから, 自己集合化による超分子化合物への応用や, あるアニオンの特異的な認識など, アニオン認識プローブの設計戦略において非常に有用な結果であると考え。さらに, この現象の応用として, 青色蛍光を示すカルボン酸 **11**, 緑色蛍光を示すスルホンアミド **14** を用いてアニオン認識の可視化に成功した。このように酸性官能基をもつ芳香族化合物を用いると, アニオン認識の可視化することができる。さらに青色蛍光, 緑色蛍光, 赤色蛍光を示し, アニオンとの相互作用の異なる 3 つプローブ化合物を混合することにより, 青→緑→赤の領域に亘る領域の蛍光色変化としてアニオン認識の可視化に成功した。さらにこのシステムでは青色蛍光, 緑色蛍光, 赤色蛍光を示す化合物の混合比を調整することにより白色光を示す混合系でのアニオン認識が可能であると考えられる。このように化合物を混合することで全可視領域亘る蛍光色の変化としてアニオンを認識するシステムは知られておらず, アニオン認識において非常に画期的なシステムであると考え。また, 本研究で用いたような単純な化合物を用いても十分にアニオン認識物質となり, これらを組み合わせることにより十分に機能性に富むアニオン認識物質になりうることを明示された。

第 2 章では, カルボン酸とアニオンとの 2:1・1:1 逐次ヘテロ会合現象は, i) カルボン酸の共役塩基の塩基性とアニオンの塩基性の差 ii) アニオンの電荷 iii) アニオンとカルボン酸

の水素結合の可能性この三つの要因により決定することを明らかにした。この現象はカルボン酸に特有なことではなく、ボロン酸基およびスルホンアミド基などの酸性官能基とアニオンにおいても起こる。このボロン酸化合物やスルホンアミド化合物とアニオンとの 2:1・1:1 逐次ヘテロ会合は i) アニオンの電荷や ii) アニオンとカルボン酸の水素結合の可能性の二つの要因により決定することを明らかにした。これらの結果から、ヘテロ会合現象を応用すれば酸性官能基によるアニオン認識が可能であると考えられる。第 3 章では、酸性官能基とアニオンのヘテロ会合現象の応用として、可視領域に蛍光をもつ化合物を用いたアニオン認識の可視化に成功した。第 4 章では、青色蛍光、緑色蛍光、赤色蛍光と蛍光色が異なるかつ、アニオンとの相互作用が異なる三種の化合物を二種組み合わせることにより、その混合溶液を用いて、B (青)→C (シアン)→G (緑)に亘る範囲、B (青)→M (マゼンダ)→R (赤)に亘る範囲、G (緑)→Y (黄)→R (赤)に亘る範囲の蛍光色変化によるアニオン認識の可視化することに成功した。さらに、この三種の化合物を混合することにより、B (青)→G (緑)→R (赤)に亘る広い範囲でのアニオン認識の可視化に成功した。

これら、ヘテロ会合現象を用いたアニオン認識は広い応用力をもつ研究であり、新たなアニオン認識部位の検討や、新奇アニオン認識方法の発見などが期待できる。さらに、非プロトン性溶媒を用いたアニオン認識の研究において、非常に意味のある成果であると考ええる。今後、アニオンの特異的な認識、白色光によるアニオン認識の可視化、溶媒色変化によるアニオン認識の可視化など更なる高機能化が期待できる。

## 今後の展望

以上述べた研究成果を踏まえ考えられる応用として以下のようなものがある。

- 1) まず、これまでの研究成果から、アニオンとのヘテロ会合現象には水素結合の可能性、アニオンの電荷が大きく関わっていることが明らかである。そこで、新たなアニオン認識部位として、リン酸誘導体など四面体形の酸性官能基によるアニオン認識が考えられる。

このことにより、これまでより強い会合体を形成する可能性がある。また、四面体形の酸性官能基に限らず、塩基性やアニオンとの水素結合の可能性の異なる酸性官能基を用いることにより、特異的なアニオン認識やより広域なアニオン認識が期待できる。

2) 次に、用いる芳香族誘導体をより共役の大きいものを用いることにより、可視領域に吸収をもつ芳香族酸を用いたアニオンの色変化による可視化が可能である。本研究においても大きい共役をもつテトラフェニルポルフィリン金属錯体を用いたがアニオンとの大きな相互作用はなかった。そのため、テトラフェニルポルフィリンのように非常に大きな共役をもつ化合物もしくは、ニトロ基のような置換基をもつ芳香族化合物など、可視領域に大きな吸収をもつ化合物を用いた溶液色変化によるアニオン認識の可視化の検討を行なう必要があると考える。

3) そして、カルボン酸 **11**、スルホンアミド **14**、ポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の三種混合系の応用として、これら三つの化合物の混合比率を変えることにより白色蛍光を示す混合溶液を用いたアニオン認識の可視化が考えられる。我々人の目はRGBそれぞれの感受性は大きく異なる。そのためRGBの蛍光強度を同程度にしても白色には見えないが、比率を調整することで白色光を示す混合溶液を用いた蛍光色変化によるアニオン認識の可視化をすることができると考える。また、混合溶液によるアニオン認識において混合する化合物を変えることにより、単純に同量混合すると白色光を発生し、アニオン認識をフルカラーで識別することができる系を作ることできると考えられ、この系の検討が必要だと考える。

4) さらに、このヘテロ会合現象を用いたアニオン認識は酸性官能基とアニオンとの水素結合による会合対を形成することによりアニオンを認識する。そのため、溶媒の極性によってその応答が大きく変わる可能性がある。実際に9-アントラセンカルボン酸を用いて各種アニオンによるUVおよび蛍光スペクトル滴定を行なったさい。用いた溶媒の極性によってスペクトル滴定の滴定曲線が全く違った応答を示した。このように溶媒効果により酸性官能基とアニオンのヘテロ会合現象が大きく異なり、このことについて検討を加える必要

がある.

5) また, 本研究の 4-4 で示したスルホンアミド **14** とポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の混合溶液を用いた実験で非常に興味深い現象を見出した. それは, ポルフィリン亜鉛(II)錯体単体ではアニオンと大きな相互作用は見られなかったのに対し, スルホンアミド **14** と混合することにより, ポルフィリン亜鉛(II)錯体由来の吸収および発光は大きく変化した. これはスルホンアミド **14** とポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** の吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルが重なり合っていることから, エネルギー移動によって説明することができるが, その詳細についてさらに検討を加える必要があると考える.

6) 最後に, 本研究において金属イオンへの配位を駆動力とするアニオン認識について検討を行なったが, 今回用いたポルフィリン亜鉛(II)錯体 **19** 単体ではアニオンとの大きな相互作用を見出すことはできなかった. しかし, 金属イオンへのアニオンの配位は充分考えられる. そこでさらにさまざまな金属イオンをもつ芳香族誘導体によるアニオン認識について検討する必要があると考える.

今後, これらの課題が発展的に取り組まれることを期待する.



## 研究業績

### 論文

- (1) A Strategy of Visible Anion Recognition by Simple Polycyclic Aromatic Acid. Xiaohong Hou, Taishi Wada, Sayaka Gion, and Kazuya Kobiro, *Chem. Lett.* **2008**, 37, 274.
- (2) Sigmoidal Response to Sulfate Concentration in Anion-triggered Deprotonation of Simple Aromatic Acids. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, 54, 226.

### 国際学会

- (1) Anion-triggered Deprotonation of Aromatic Derivatives Possessing Acidic Functional Groups. Yobuki Kataoka, Taishi Wada, and Kazuya Kobiro, *12th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Hyogo*, **2007**, PP205.
- (2) Anion-triggered Deprotonation of Aromatic Acid for Anion Selective Recognition. Kazuya Kobiro, Taishi Wada, *18th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers & 4th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis, Zhenjiang, China*, **2008**, FC-08.
- (3) Control of Anion-triggered Deprotonation of Simple Aromatic Acids. Taishi Wada, Kazuya Kobiro, *18th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers & 4th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis, Zhenjiang, China*, **2008**, FC-28.

- (4) Heteroassociation of Anion Species with Acidic Functionalities in Aprotic Solvents. K. Kobiro, T. Wada, *The 20th International Conference on Physical Organic Chemistry*, Busan, Korea, **2010**, P80.

国内学会

- (1) 芳香族カルボン酸のアニオン誘起脱プロトン化反応. 侯曉虹, 祇園さや香, 和田大志, 小廣和哉, 第1回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, つくば, **2006**, P061. (ポスター賞受賞)
- (2) 芳香族カルボン酸誘導体のアニオン誘起脱プロトン化反応におけるS字形応答. 和田大志, 小廣和哉, 日本化学会第87回春季年会, 大阪, **2007**, 3PC-211.
- (3) 酸性官能基を有する芳香族化合物のアニオン誘起脱プロトン化反応. 和田大志, 片岡よぶ紀, 田中千尋, 小廣和哉, 第2回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 大阪, **2007**, P1-31.
- (5) 液晶化合物を用いるアニオン非線形応答/線形応答スイッチング. 和田大志, 小廣和哉, 第89回春季年会, 千葉, **2009**, 3PB-156.

## 謝辞

本論文をまとめるにあたり，ご指導ご鞭撻を賜りました高知工科大学環境理工学群 小廣和哉 教授に心より深く感謝いたします。また，論文審査員として私の論文審査を行っていただきました高知大学理学部 北條 正司 教授，高知工科大学環境理工学群 榎本 恵一 教授，西脇 永敏 教授，角 克宏 准教授に深く感謝いたします。

本研究を進めるに当り有益なご助言ご指導いただきました，高知大学 北條 正司 教授，高知工科大学環境理工学群 西郷 和彦 教授に深く御礼申し上げます。

本研究にあたり有益なデータまた、ご助言ご指導いただき，さらに活発な議論行なっていただきました瀋陽薬科大学 侯 曉虹 教授に深く感謝いたします。

ESI-MS 測定を行なっていただきました奈良先端大学 垣内 喜代三 教授に深く感謝いたします。

研究生生活を多岐にわたりご支援くださいました高知工科大学環境理工学群助教 王 鵬 宇 助教，高知工科大学大学院 西村 太吾 修士，片岡 よぶ紀 修士，片岡 幸一 修士，小松 高也 修士，前田 康秀 修士に感謝いたします。

本研究および論文製作にあたり協力いただきました高知工科大学大学院 祇園 さや香 修士，山下 真澄 修士，同大学院前期博士課程2年 山本 倫子 修士，須本 果奈 学士，同大学工学部4年 清遠 英志 氏，石田 圭市郎 氏，横山 和哉 氏，三谷 聡 健 氏，山上 哲也 氏に感謝いたします。そして，卒業後も研究活動を応援していただ

いた小廣研究室の先輩，同輩，後輩の方々に感謝いたします．

最後に私の研究生生活を多方面から支え，激励してくださいました父 章，母 百合，祖父 克豊，兄 力郎，義姉 ゆかり，姉 才香に感謝いたします．